



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Sébastien Dreyfuss

Le mercredi 25 janvier 2017

Titre :

Utilisation de phosphore blanc et d'aminophosphines pour la formation de nanocristaux d'InP

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur(s) de Thèse :

Nicolas Mézailles

Rapporteurs :

Mme Elsje Alessandra Quadrelli
M. Peter Reiss

Autre(s) membre(s) du jury :

M. Fabien Delpech (président du Jury)
M. Benoit Dubertret (membre invité)

Remerciements

Le 06 mai 2017,

Pour commencer, je vais humblement présenter mes excuses à celles et ceux que je vais forcément oublier dans le propos qui suit. Cette thèse est en effet le résultat d'un travail d'équipe ponctué d'une multitude de rencontres extrêmement enrichissantes, que je vais donc tenter de résumer au mieux.

Mes premiers remerciements sont adressés aux membres du jury : le président, M. Fabien Delpech, les rapporteurs Mme Elsje Alessandra Quadrelli et M. Peter Reiss, et M. Benoit Dubertret, membre invité. Je les remercie sincèrement d'avoir pris de leur précieux temps pour évaluer mon travail et venir à la soutenance. Cela a permis, je pense, une discussion scientifique constructive et stimulante. Je remercie en particulier Fabien Delpech pour les discussions scientifiques que nous avons eues avant la soutenance de thèse, notamment lors de congrès (parfois, il faut aller à Séville pour rencontrer des chercheurs Toulousains !). Enfin, je souhaite adresser des remerciements particuliers à Benoit Dubertret pour avoir permis la collaboration scientifique au cours de la thèse et de m'avoir fait confiance pour rejoindre l'aventure Nexdot.

Je souhaite également exprimer mon immense gratitude pour Nicolas Mézailles. Merci Nicolas de m'avoir fait découvrir les joies de la chimie inorganique/organométallique lors des cours de l'X ; j'y assisterais d'ailleurs volontiers de nouveau si l'occasion se présente, histoire de me rafraîchir la mémoire sur certains concepts ! Merci de m'avoir présenté le labo et le sujet de thèse un matin d'avril 2013, alors que je passais, plutôt par hasard (*vide infra*), à Toulouse et que je ne t'avais contacté qu'une semaine auparavant. Merci de m'avoir tout appris de la chimie du phosphore, merci d'avoir été aussi disponible pour répondre à mes innombrables questions plus ou moins pertinentes, merci pour ta bonne humeur et ton enthousiasme illimité pour la chimie ! J'ai appris énormément au sein de l'équipe que tu animes, notamment grâce à la diversité des sujets abordés ; à ce propos, je suis vraiment désolé de n'avoir jamais réussi à activer l'azote avec les nanoparticules. L'environnement bienveillant dans lequel j'ai évolué pendant trois ans m'a permis de prendre davantage confiance en moi et de progresser autant humainement que scientifiquement. Je suis donc très content que nous ayons la possibilité de continuer notre collaboration sur le phosphore d'indium !

D'autre part, je tiens à remercier les institutions et leurs représentants grâce auxquels il m'a été possible d'effectuer mes recherches de thèse : l'Ecole Polytechnique pour le financement AMX, le CNRS et l'Université Paul Sabatier et le Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée au sein desquels j'ai travaillé pendant ces trois ans. Merci à Didier Bourissou, directeur du laboratoire, pour sa conduite du navire LHFA sur l'océan agité de la recherche scientifique publique. Merci à Eric Benoist, directeur de l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière, de m'avoir permis de me frotter à l'enseignement grâce aux TP de L1.

Merci, donc, également à toutes les personnes avec qui j'ai été amené à travailler au cours de ces trois ans. En premier lieu, je souhaite remercier les membres de l'équipe SHEN au sein de laquelle j'ai évolué : Alexia (félicitations encore pour ta soutenance), Anne-Frédérique (merci pour les débuts au labo ! tu m'as appris plein de choses utiles pour la thèse et maintenant), Anthony (1 : bonne chance pour la dernière ligne droite, vive le P₄ et merci pour tout ; 2 (aka « WTFP ! ») : bonne chance avec tes dianions et l'or et le fer, et tout, et tout), Florian (merci pour tous les petits et grands services rendus, bonne chance évidemment pour la suite, ça marchera, j'en suis sûr !), Julian (Viel Erfolg mit den explosiven Nanoteilchen !!) Koyel (profite-bien de ton retour au bercail ; j'espère que tes trois années toulousaines te laisseront de bons souvenirs ; bonne chance pour le postdoc !), Mathieu (good luck, mate), Maria (Hola, como estas? Muchissima suerte con la activacion de nitrogeno), Marie (ce fut fort sympathique que tu aies rejoint l'équipe, merci d'avoir répondu à toutes mes questions et pour ton humour !), Noel (muchas gracias por todo ; si tu proximo no es aceptado en JACS, vas seguro publicar en *Angewandte*, claro !), Pilar (muchacha suerte en Castellon y espero que vas a regresar a Saragoza pronto!), Qian (Thank you for always leaving the lab after all of us, I hope that you will quickly find a position in China!) et Sam (Thank you so much for the help in the lab, for the food conversation and the visit in Singapore ; of course I wish you the best and hope you will quickly find a permanent position!). J'ai passé trois ans géniaux avec vous, au labo et en dehors, et je pense qu'on a été bons chimiquement parlant ! Je vous souhaite plein de réussite pour finir les projets en cours, pour la suite évidemment aussi, et j'espère qu'on va vous trouver la bonne personne pour continuer à travailler avec (certains d'entre) vous sur InP !

Les personnes de l'équipe SHEN sont cependant loin d'être les seules personnes avec lesquelles j'ai travaillé au LHFA ; en particulier, je tiens à remercier les services administratif et technique : Maryse et Sérah pour leur disponibilité et leur habileté à jongler entre les ordres de mission, les différents crédits, en un mot pour simplifier grandement les démarches. Merci également à Christian, Isabelle, Julien, Nathalie, Olivier, Romaric et Sonia pour leur aide indispensable allant du TEM au MALDI en passant par les machines à solvants, rayons X, boîtes à gants et autres turbo-pompes : c'est grâce à vous que le labo tourne ! Merci également à tous les membres permanents avec lesquels j'ai été amené à échanger pendant ces trois ans : Abder, Antoine, Blanca, Daniel, David, Rinoi, Tsuyoshi. Merci enfin à tous les doctorants et postdoctorants croisés au LHFA, avec lesquels j'ai passé de super moments !

Merci également aux personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de collaborer scientifiquement. Merci à Benoit Dubertret et son équipe, Aude Buffard, Brice Nadal, Hadrien Heuclin pour le projet sur le phosphore d'indium ; si l'aboutissement fut un peu douloureux, ce fut une collaboration très riche et qui m'a beaucoup apporté. Merci également à Sophie Carencu et Minh Nguyen pour le projet sur les nanoparticules bi-métalliques que j'espère nous pourrions terminer rapidement.

Je tiens aussi à remercier à toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont beaucoup apporté tout au long de mon séjour toulousain. En premier lieu, je souhaite remercier Antoine M.D. de m'avoir un jour de 2013 invité à sa pendaïson de crémaillère à Toulouse ; sans cette invitation, je n'aurais peut-être jamais visité le LHFA et n'aurais jamais commencé cette thèse ! Je souhaite également remercier les participants réguliers aux dîners du jeudi soir, improprement (en ce qui me concerne) intitulés « soirées thèse » : Noémie, Bastien, Antoine M.D., Gaëlle. Egaleme nt, je remercie chaleureusement les membres du club d'ultimate de Toulouse (BTR), et en particulier ceux qui sont venus assister à la soutenance de thèse : Raphi, Clément, Kaouët, Cyril, Nalini, Mamoun, Anthony, Pierre, Brico, Alexis, Rémy et tous les autres ! J'ai passé des moments inoubliables avec vous ; en écrivant ces lignes, je me rends compte à quel point le frisbee me manque !

Alors que la fin de ces remerciements approche, je souhaite affirmer ici toute mon affection à ma famille, qui a soutenu mon projet, sans doute pour eux un peu farfelu, de faire une thèse. Merci, vraiment ! Enfin je souhaite remercier Isabel, qui m'accompagne depuis maintenant plus de deux ans, et avec qui, j'en suis sûr, mon avenir continuera à s'écrire.

NB : ces remerciements ne sont pas hiérarchisés : ils sont présentés dans l'ordre de ma pensée qui a été elle-même influencée par les divers remerciements que j'ai été amenés à lire dans les thèses de mes augustes prédécesseurs, que je tiens d'ailleurs également à remercier !

Liste des abréviations

- BV : orbitale basse vacante
- Cp : anion cyclopentadiényl
- DFT : Density functional theory (théorie de la fonctionnelle de densité)
- DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy
- DRX : Diffraction des Rayons X
- EDX : Energy dispersive X-Ray spectroscopy
- HAADF-STEM : High-Angle Annular Dark Field imaging-Scanning Transmission Electron Microscope
- HO : orbitale haute occupée
- MALDI-TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight
- Mes* : 2,4,6-^tBu₃C₆H₂
- MET : Microscopie Electronique à Transmission
- Naph : naphthalène
- NPs : nanoparticules
- P₄ : phosphore blanc
- PCM : Polarizable Continuum Model
- PVP : poly(vinylpyrrolidone)
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- RPE : résonance paramagnétique électronique
- THF : tétrahydrofurane
- TMS : triméthylsilyl
- TOP : trioctylphosphine
- TOPO : oxyde de trioctylphosphine
- Superhydrure : LiBEt₃H

Sommaire

Introduction générale	5
Introduction Bibliographique	9
I) Synthèses colloïdales de nanoparticules	9
1) Nanoparticules en solution colloïdale	9
2) Théories de la synthèse de nanoparticules : modèle de LaMer et extensions	10
3) Description thermodynamique de la formation de nanoparticules	11
4) Protocoles expérimentaux : injection à haute température et rampe de température	12
5) Synthèses de nanoparticules métalliques	13
6) Synthèses de nanoparticules d'indium	14
II) Le phosphore blanc	16
1) Allotropes du phosphore	16
2) Synthèse industrielle du phosphore blanc et applications	16
3) Structure et réactivité de P_4	18
4) Activation et fonctionnalisation de P_4	20
III) Le phosphore d'indium	26
1) Propriétés physiques	26
2) Synthèse des quantum dots de phosphore d'indium	29
3) Chimie de surface des nanocristaux d'InP	34
4) Etudes mécanistiques	36
5) Toxicité et applications des nanocristaux d'InP	38
Bibliographie	40
	43
Chapitre 1 : Synthèse de nanoparticules d'InP à partir de nanoparticules d'In et de phosphore blanc	45
I) Introduction : résultats antérieurs et objectifs	45
1) Synthèse de « petites » nanoparticules d'indium	45
2) Synthèse de « grandes » nanoparticules d'indium	46
3) Objectifs	46
II) Synthèse des nanoparticules d'indium	47
1) Choix de la synthèse de nanoparticules d'indium	47
2) Problèmes de reproductibilité, influence de l'eau	49
3) Des nanoparticules pas si monodisperses	51
4) Rôle de l'eau : proposition mécanistique	52
III) Réaction avec P_4	54
1) Réaction avec P_4 sans isolation des nanoparticules	54
2) Réaction avec P_4 après isolation des nanoparticules	55
IV) Conclusion et perspectives	61
V) Bibliographie – Chapitre 1	63
	65

Chapitre 2 : Chimie moléculaire du phosphore blanc _____ **67**

I) Introduction : réactivité de P₄ avec des molécules organiques	67
1) Avec des nucléophiles forts	67
2) Approches récentes : carbènes et paires de Lewis frustrées	67
3) Objectifs	68
II) Réactivité avec les borohydrures	69
1) Rappel	69
2) Réaction entre P ₄ et LiBH ₄ dans la n-butylamine	71
3) Réaction entre P ₄ et LiBH ₄ dans l'éthanol et le THF	72
4) Réaction entre P ₄ et LiBEt ₃ H	73
III) Fonctionnalisation de P₄ : synthèse de P(TMS)₃, étude mécanistique	75
1) Contexte : synthèses de P(TMS) ₃	75
2) Influence du solvant	78
3) Intermédiaires réactionnels	81
4) Utilisation du sodium comme réducteur	82
5) Isolement de P(TMS) ₃	85
6) Conclusion et perspectives	87
IV) Bibliographie – Chapitre 2	88
	89

Chapitre 3 : Utilisation d'aminophosphines pour la synthèse d'InP : investigations mécanistiques _____ **91**

I) Introduction	91
1) Synthèses de nanocristaux d'InP avec des aminophosphines	91
2) Comparaison entre amino- et silylphosphines	92
3) Objectifs	93
II) Optimisation de la synthèse	94
1) Contexte et objectifs	94
2) Méthodologie	94
3) Influence de la quantité d'oleylamine	95
4) Influence de la température	96
5) Influence de la quantité d'aminophosphine	97
6) Réaction optimisée	98
III) Etude mécanistique	99
1) Démarche	99
2) Nature du complexe d'indium initial	99
3) Réaction test sans amine primaire	100
4) Réaction entre P(NMe ₂) ₃ et l'oleylamine	101
5) Formation de nanocristaux d'InP : description thermodynamique	108
6) Première liaison P-In : proposition mécanistique	110
7) Etapes suivantes	115
8) Bilan et comparaison avec la littérature	117
IV) Caractérisation de la surface des nanocristaux d'InP	120
1) Contexte et méthode	120
2) Surface après précipitation à l'air, avec de l'éthanol	120
3) Surface après précipitation avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte	120
4) Surface après précipitations successives avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte	122
5) Lien entre oxydation et photoluminescence	122

V)	Conclusions et perspectives	124
VI)	Bibliographie – Chapitre 3	126
	Conclusion générale	127
	Partie expérimentale	131
I)	Généralités	131
1)	Réactifs	131
2)	Utilisation de P_4	131
3)	Techniques de caractérisation	131
II)	Synthèse de nanoparticules d'InP à partir de synthèse de nanoparticules d'In et de P_4	133
1)	Synthèses	133
a)	Synthèse de nanoparticules d'indium de 7 nm	133
b)	Etude de l'influence de l'eau	133
d)	Transformation en nanoparticules d'InP	134
2)	Analyse EDX quantitative des nanoparticules obtenues (7 + 20 nm) par chauffage à 90°C en présence de phosphore blanc	134
III)	Chimie moléculaire du phosphore blanc	136
1)	Synthèse de HP_4Li et HP_4Na	136
2)	Formation de PH_3 et P_2H_4	137
3)	Synthèse de $P(TMS)_3$	138
IV)	Utilisation d'aminophosphines pour la synthèse d'InP : investigations mécanistiques	140
1)	Transamination	140
a)	Transamination en présence d'un large excès d'oleylamine (35 équivalents)	140
2)	Caractérisation du sel de phosphonium 5	143
3)	Synthèse optimisée	145
4)	Réactions de contrôle	145
a)	Sans oleylamine	145
5)	Réaction entre la dicyclohexylphosphine, $InCl_3$ et un iminophosphorane	147
V)	Détails des calculs théoriques	148

Introduction générale

Le développement des nanomatériaux, tant dans le domaine académique qu'industriel, est une tendance forte depuis les années 1980. Leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles en font en effet des objets particulièrement intéressants.

Les phosphures métalliques sont des matériaux connus depuis le XVIII^{ème} siècle. Ils sont l'objet d'importantes recherches depuis les années 1960. En effet, les phosphures de gallium et d'indium (GaP et InP) sont des semi-conducteurs pouvant être utilisés dans des composants électroniques. Plus récemment, les nanoparticules de phosphures de métaux ont émergé grâce à leurs propriétés uniques. En effet, ils peuvent être utilisés dans le cadre d'applications dans des domaines aussi variés que les LED, le marquage biologique, les piles à combustibles ou la catalyse. Afin de passer d'applications à l'échelle du laboratoire aux réelles applications industrielles à grande échelle, le développement de méthodes de synthèses appropriées est nécessaire.

Dans le cadre de cette thèse, réalisée au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse), nous nous proposons donc d'explorer différentes synthèses de phosphures métalliques, et en particulier de phosphure d'indium (InP), matériau semi-conducteur dont les propriétés sont intéressantes pour les domaines opto-électroniques et biologiques. En effet, sa bande interdite (1,34 eV) permet d'obtenir des nanocristaux luminescents dans le visible et le proche infrarouge, ce qui en fait un excellent candidat pour remplacer les quantum dots utilisant le cadmium plus toxiques.

La première voie que nous avons envisagée pour synthétiser les nanoparticules d'InP repose sur la synthèse de nanoparticules d'In monodisperses et leur réaction avec le phosphore blanc (P_4 , chapitre 1). Cette voie, originale, est particulièrement prometteuse car le phosphore blanc est produit à l'échelle industrielle et est à l'origine de toute la chimie du phosphore à bas degré d'oxydation. Nous présentons ensuite des résultats de fonctionnalisation du phosphore blanc par voie moléculaire : d'une part sa réactivité avec les borohydrures, d'autre par sa fonctionnalisation par voie radicalaire (chapitre 2). Enfin, le troisième chapitre est consacré à l'étude de la synthèse de nanocristaux d'InP en utilisant une aminophosphine comme précurseur phosphoré. Cette méthode, développée en collaboration avec l'équipe de Benoît Dubertret (Aude Buffard, Hadrien Heuclin, Brice Nadal), est particulièrement prometteuse car les aminophosphines sont des précurseurs phosphorés très facilement accessibles et manipulables. A l'aide des outils traditionnels de la chimie moléculaire (RMN, spectrométrie de masse, calculs DFT), nous proposons un mécanisme pour la formation des nanocristaux d'InP.

Introduction Bibliographique

Introduction Bibliographique

I) Synthèses colloïdales de nanoparticules

1) Nanoparticules en solution colloïdale

Les nanoparticules sont des objets dont l'une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Elles sont généralement constituées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Ceux-ci peuvent être organisés de différentes manières ; ainsi les nanoparticules peuvent être monocristallines, chaque nanoparticule constituant un cristal unique, polycristallines, ou amorphes.

Leur synthèse, caractérisation et application font l'objet de très nombreuses publications depuis une trentaine d'années. En effet, la taille nanométrique de ces objets leur confère des propriétés exacerbées ou nouvelles. Par exemple, en catalyse, les nanoparticules ont un rapport surface/volume bien plus important que les catalyseurs hétérogènes massifs traditionnels, ce qui peut permettre d'obtenir de meilleures activités catalytiques. Dans le domaine des semi-conducteurs, le confinement quantique induit une relation directe entre la taille des nanoparticules et la bande interdite du matériau, ouvrant la voie à de nombreuses applications physiques (*vide infra*).^[1-3] La synthèse de nanoparticules de semi-conducteur homogènes en taille, ou monodisperses, constitue ainsi un enjeu important.^[4]

Une des manières de synthétiser des nanoparticules est la voie colloïdale, c'est-à-dire en solution et en présence d'espèces qui empêchent l'agrégation des particules. Deux situations distinctes sont possibles (voir Figure I-1). Dans un solvant non polaire, les nanoparticules sont généralement stabilisées par des ligands comportant une longue chaîne aliphatique, qui permettent la répulsion stérique avec les autres particules environnantes. L'autre possibilité, dans le cas d'un solvant polaire est une stabilisation électrostatique : les particules, chargées positivement ou négativement, se repoussent mutuellement. La représentation de la Figure I-1 est schématique : ainsi, dans un solvant non polaire, il y a un échange dynamique entre les ligands en solution et coordinant les particules ; dans le cas électrostatique, les charges s'organisent, formant des répartitions de charges modélisées par différentes couches autour des particules.

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons à des synthèses colloïdales de nanoparticules en solvant non polaire avec, donc, des ligands à longues chaînes.

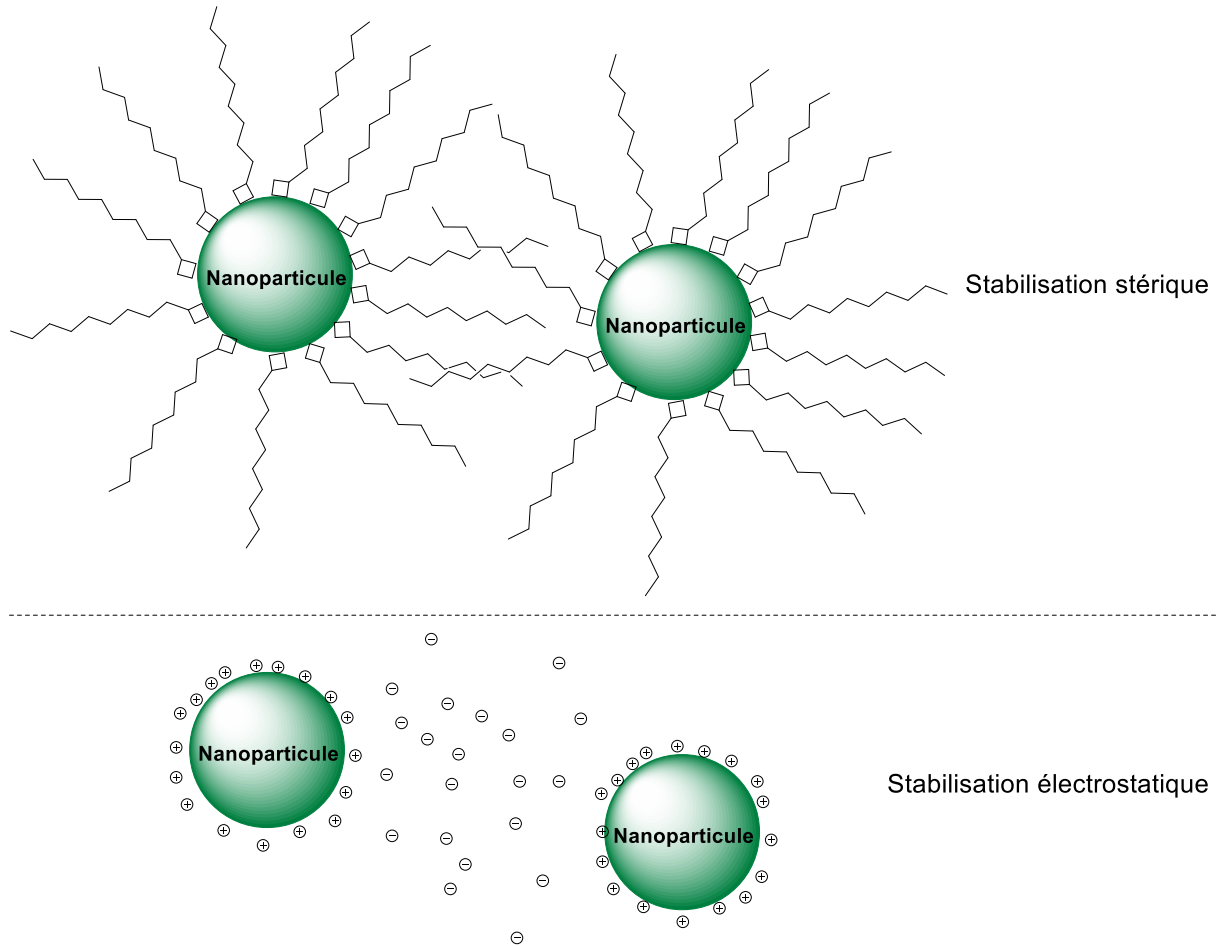


Figure I-1 : Deux modes de stabilisation colloïdale des nanoparticules

2) Théories de la synthèse de nanoparticules : modèle de LaMer et extensions

Différentes théories de synthèse de particules monodisperses ont été développées. La théorie de LaMer, publiée en 1950, sert de fondement à de nombreux protocoles expérimentaux de synthèses de nanoparticules.^[5] Il s'agissait alors de rationaliser la formation de particules monodisperses de soufre à partir de la réaction entre le thiosulfate de sodium et l'acide chlorhydrique.

Dans le modèle de LaMer (extrapolé aux nanocristaux colloïdaux), on distingue trois étapes (voir Figure I-2). Lors de l'étape I, les réactifs moléculaires réagissent pour former des unités élémentaires appelées monomères. Quand la concentration de ces monomères dépasse le seuil de nucléation, il y a formation spontanée de nucléi (étape II). Cela a pour conséquence la décroissance rapide de la quantité de monomères. Lorsque la concentration en monomères devient inférieure au seuil de nucléation, il y a croissance des nanocristaux (étape III). Le modèle idéal de LaMer décrit une synthèse de nanocristaux monodisperses en taille. Les étapes de nucléation et de croissance sont bien séparées : tous les nucléi sont formés au même moment, et ils croissent également à la même vitesse.

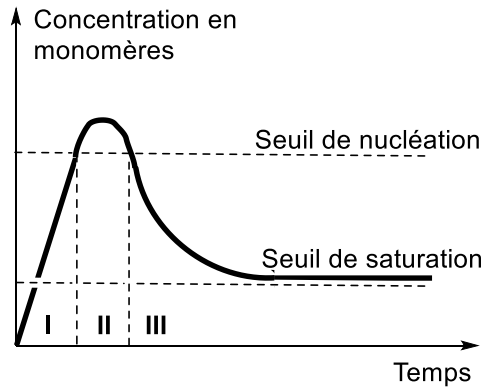


Figure I-2 : Modèle de LaMer pour la synthèse des nanocristaux

Cependant, le modèle de LaMer ne décrit pas complètement les processus en jeux dans la synthèse de nanocristaux monodisperses. Des modèles développés par Reiss puis par Sugimoto prennent en effet en compte un autre phénomène important : la focalisation en taille.^[6,7] En effet, dans le cas où la synthèse est contrôlée par la diffusion des monomères à la surface des nanocristaux et que la concentration en monomères est importante, les petits nanocristaux croissent plus vite que les nanocristaux de plus grandes tailles. Ainsi, une inhomogénéité en tailles due à une séparation imparfaite entre nucléation et croissance peut être compensée par ce phénomène.

Un autre phénomène peut influencer, négativement, sur la dispersité en taille des nanocristaux quand la quantité de monomères en solution est faible : le mûrissement d'Ostwald.^[8] Il s'agit du transfert de monomères de petits nanocristaux vers les plus grands et donc à la défocalisation en taille, soit à une dispersité en tailles plus importante. Les synthèses expérimentales visent donc à se situer dans le domaine de focalisation et à éviter le mûrissement d'Ostwald.

3) Description thermodynamique de la formation de nanoparticules

Afin de décrire la formation de particules, la théorie classique de la nucléation part du principe qu'un système tend à minimiser son enthalpie libre ΔG . Pour une nanoparticule de rayon r , ΔG est donnée par la formule :

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma$$

Où ΔG_V est l'enthalpie libre par unité de volume, correspondant au gain énergétique du matériau à s'assembler (par exemple sous forme cristalline) et γ l'enthalpie libre de surface. Si G_V est intrinsèque au matériau étudié, γ dépend en plus d'autres paramètres comme le solvant et les ligands de surface.

La courbe $\Delta G(r)$ est représentée sur la Figure I-3 ;^[9] $\Delta G(r)$ atteint son maximum pour une valeur r_c critique :

$$r_c = \frac{2\gamma}{|\Delta G_V|}$$

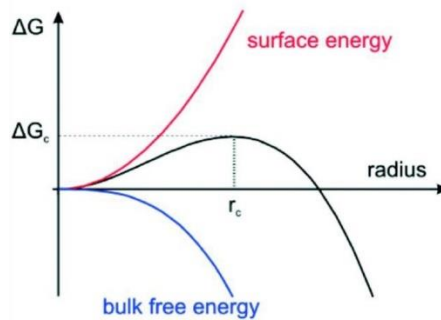


Figure I-3 : $\Delta G(r)$ d'après Polte *et al.*

Ainsi, si $r < r_c$, pour que $\Delta G(r)$ diminue, il faut que r diminue jusqu'à atteindre 0, ce qui correspond à la dissolution de la particule. A contrario, si $r > r_c$, la particule va croître car $\Delta G(r)$ est alors une fonction décroissante.

En conclusion, cette description de la thermodynamique ne donnant pas de solution pratique à la synthèse de nanoparticules, il reste à déterminer les bonnes conditions (matériau, ligand, solvant, température, méthode d'injection des précurseurs) afin d'obtenir des nanoparticules monodisperses. Tous ces paramètres vont en effet influencer γ et ΔG_V et donc la formation des nanoparticules.

4) Protocoles expérimentaux : injection à haute température et rampe de température

Une des premières synthèses de nanocristaux de semiconducteurs monodisperses, proposée par Murray *et al.* (tout comme de nombreuses suivantes),^[4] est très largement inspirée par le modèle de LaMer. La méthode utilisée, dite méthode d'injection à haute température, repose sur l'injection rapide d'un des précurseurs dans un mélange porté à une température précise, contenant l'autre précurseur et les ligands stabilisants. Cette méthode permet de générer rapidement les nucléi et ainsi de séparer efficacement les étapes de nucléation et de croissance. Cette méthode, adaptée aux synthèses à petite échelle au laboratoire, pose cependant des problèmes. En effet, la reproductibilité des synthèses peut s'avérer problématique. La forme et les dimensions de la verrerie utilisée tout comme la rapidité de l'injection sont des paramètres qui influent grandement sur le résultat final, ce qui peut rendre difficile le développement à plus grande échelle de ce type de méthodologie.

Afin d'éviter ces problèmes, une autre méthode, celle de la rampe de température a été développée : il s'agit de mélanger tous les réactifs, ligands et solvants dès le départ et d'augmenter la température de manière contrôlée.^[10] Cette méthode permet dans certains cas d'obtenir de grandes quantités de nanoparticules, comme l'a par exemple démontré Robinson récemment (plus de 200g de particules obtenus en une synthèse !).^[11] Dans ce cas-là, la nucléation et la croissance ne sont pas forcément séparées mais, en choisissant bien précurseurs, ligands et solvants, il est possible d'obtenir des nanoparticules monodisperses : il s'agit ainsi de se placer dans les conditions de focalisation en taille. Comme évoqué précédemment, ces conditions dépendent intrinsèquement du matériau et du système utilisés ; cela nécessite donc une étude spécifique à chaque système.

5) Synthèses de nanoparticules métalliques

La synthèse de nanoparticules métalliques est un domaine actif depuis plusieurs dizaines d'années. En effet, les propriétés particulières liées à l'échelle nanométrique en font des objets intéressants dans des domaines variés : magnétisme, biologie, électrochimie...^[12-15] Les développements récents permettent, dans certains cas, d'obtenir des nanoparticules de taille et composition contrôlées extrêmement finement.

Le principe de la synthèse colloïdale de nanoparticules métalliques repose sur la décomposition d'un précurseur métallique en présence de ligands stabilisants. Le précurseur peut être un complexe de métal (0),^[16] ou un complexe de degré d'oxydation supérieur réduit par un réducteur extérieur, comme présenté sur la Figure I-4.^[17,18]

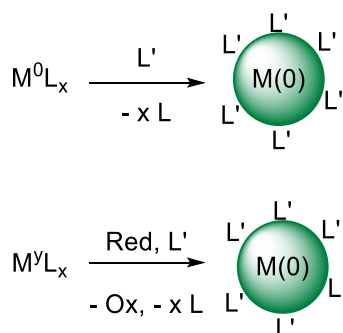


Figure I-4 : Synthèses de nanoparticules métalliques

La première synthèse mentionnée dans cette section, développée par Chaudret *et al.*, repose sur la décomposition du nickel(dicyclooctadiène) (Ni(COD)₂) sous pression de dihydrogène (H₂) dans le dichlorométhane et en présence d'un polymère stabilisant, le poly(vinylpyrrolidone) (PVP), comme résumé sur le Schéma I-1.^[16] Ici H₂ permet l'hydrogénation des ligands cyclooctadiène, qui déstabilise

l'espèce de nickel (0) et entraîne la formation de nanoparticules. Cette synthèse est similaire à d'autres synthèses de ruthénium, palladium et platine développée antérieurement par le même groupe.^[19,20]

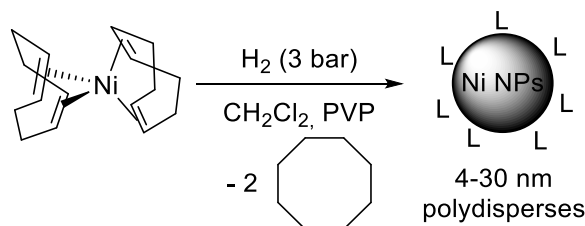


Schéma I-1: Synthèse de nanoparticules de nickel à partir de Ni(COD)₂ par Chaudret *et al.*^[16]

La deuxième synthèse mentionnée a été développée dans notre équipe par Sophie Carencio.^[17,18] Le précurseur de nickel utilisé est le nickel (II) acétylacétonate (Ni(acac)₂), qui est réduit à haute température (220°C) par l'oleylamine. L'ajout d'un ligand stabilisant, la trioctylphosphine (TOP), permet de contrôler la taille des nanoparticules : entre 2 et 30 nm selon la quantité de TOP. Cette synthèse comporte de nombreux avantages ; notamment sa facilité de mise œuvre permet l'obtention facile d'environ 1 g de nanoparticules uniformes en taille.

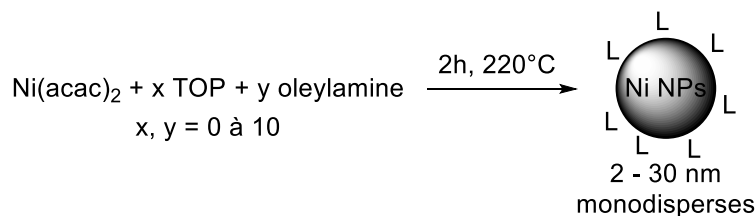


Schéma I-2 : Synthèse de nanoparticules de nickel par réduction de Ni(acac)₂ par l'oleylamine

6) Synthèses de nanoparticules d'indium

Une synthèse de nanoparticules d'indium sera présentée dans ce manuscrit. Nous présentons donc ici des exemples récents de synthèses de ce métal.

L'indium est un métal pauvre (13^{ème} groupe, 5^{ème} période). A ce jour, aucun complexe d'indium (0) n'a été décrit, vraisemblablement par manque de système de ligands stabilisants l'indium (0). En revanche, différentes synthèses colloïdales de nanoparticules d'indium ont été développées. La première synthèse de nanoparticules d'indium monodisperses a été décrite par Soulantica *et al.* en 2001 : les auteurs décomposent à température ambiante un complexe d'indium (I), CpIn (où Cp est le ligand cyclopentadienyl) dans l'anisole, en présence de poly(vinylpyrrolidone) et d'eau, comme résumé sur la Figure I-5.^[21]

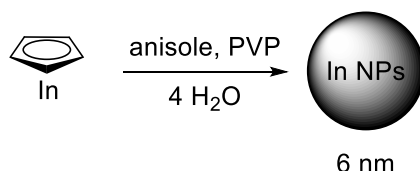


Figure I-5 : Synthèse de nanoparticules d'indium par Soulantica *et al.*

La synthèse repose sur l'instabilité du complexe d'indium (I), qui se dismute spontanément en indium (0) et indium (III). L'eau semble ici jouer un rôle important : en absence d'eau, les nanoparticules sont polydisperses.

Des méthodes de réductions plus classiques avec des borohydrures ont également été publiées^[22–25] : il s'agit de réduire le trichlorure d'indium InCl_3 avec NaBH_4 ou LiBH_4 en présence de ligands stabilisants (poly(vinylpyrrolidone), citrate de sodium, amines, phosphines, oxyde de phosphines), comme résumé dans le Tableau I-1. Le mécanisme de réduction sera précisé dans le chapitre 1.

Précurseur d'indium	Réducteur	Solvant	Ligands	Diamètre des nanoparticules	Ref.
InCl_3	NaBH_4	Tetraéthylène glycol et isopropanol	Poly(vinyl pyrrolidone)	80 nm	[22]
$\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	NaBH_4	Diéthylène glycol, dodécane	Oleylamine	10-15 nm	[23]
InCl_3	LiBH_4	<i>n</i> -butylamine	Oleylamine/TOP/TOPO	7-8 nm	[24]
$\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	NaBH_4	Diéthylène glycol	Citrate de sodium hydraté	8, 55, 105 nm	[25]

Tableau I-1 : Synthèse de nanoparticules d'indium par réduction d' InCl_3

Enfin, une troisième méthode a été développée par les groupes d'Heiss et de Kovalenko : la formation *in situ* d'un oleyamide d'indium ($\text{In}(\text{NHR})_3$) et sa décomposition amorcée par un réducteur fort (superhydrure, LiEt_3H , Schéma I-3).^[26,27] Les nanoparticules sont extrêmement monodisperses, et différentes tailles peuvent être obtenues, mais le protocole expérimental pose certains problèmes pratiques. En effet, la synthèse est faite à très petite échelle (28 mg d' InCl_3 soit 0,125 mmol), mais dans des conditions de dilution importantes (13 mL d'oleylamine) et les auteurs injectent un large excès de réactifs pyrophoriques (butyllithium et superhydrure) à 160°C.

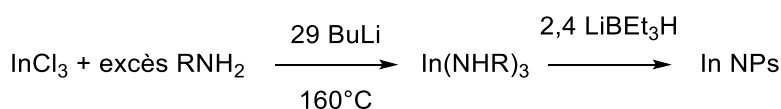


Schéma I-3 : Synthèse de nanoparticules d'indium par Kovalenko *et al.* La stœchiométrie indiquée est celle utilisée dans la publication^[27]

II) Le phosphore blanc

Le point de départ de mes recherches de thèse était la réaction entre des nanoparticules métalliques et le phosphore blanc. Maintenant que nous avons vu comment synthétiser des nanoparticules, nous allons aborder la thématique du phosphore en présentant les différents allotropes du phosphore, la synthèse et l'utilisation industrielle du phosphore blanc, sa réactivité chimique et différents exemples de fonctionnalisation du phosphore blanc.

1) Allotropes du phosphore

Il y a quatre allotropes différents du phosphore, comme indiqué sur la Figure II-1. Le phosphore blanc, P_4 , est un solide pyrophorique. C'est l'allotrope le plus réactif ; il est ainsi conservé dans l'eau afin d'éviter sa réaction avec l'oxygène de l'air. Les autres allotropes du phosphore sont le phosphore rouge, le phosphore violet et le phosphore noir.

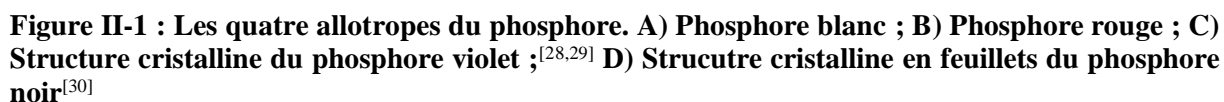
Le phosphore rouge est une forme polymérique de phosphore blanc, généralement amorphe. Il n'est pas pyrophorique et nettement moins toxique que le phosphore blanc. Il est obtenu par chauffage du phosphore blanc ou après exposition prolongée du phosphore blanc à la lumière. Le phosphore violet est une forme cristallisée du phosphore rouge.^[28,29] Enfin, le phosphore noir est la forme thermodynamiquement la plus stable. Elle est obtenue par chauffage à très haute pression du phosphore rouge.^[30] Sa structure en feuillets, comparable à celle du graphite et ses propriétés de semi-conducteur en font un matériau particulièrement étudié ces dernières années.^[30]

2) Synthèse industrielle du phosphore blanc et applications

Le phosphore blanc est synthétisé à partir de minerais de phosphate. D'après l'US Geological Survey, en 2016, les réserves mondiales de minerais de phosphate sont estimées à 69 milliards de tonne.^a En 2015, la production annuelle était de 223 millions de tonnes. Si l'essentiel des réserves de phosphate est utilisé pour l'agriculture, en tant qu'engrais (95% aux Etats-Unis), le reste est utilisé pour la production de phosphore blanc. L'International Fertilizer Development Center estimait en 2010 que la production de phosphate atteindrait un pic dans les années 2030, faute de réserves accessibles.^b Il s'agit d'une problématique importante aujourd'hui et dans un futur proche car le phosphore n'est pas recyclé ni remplaçable.^[31]

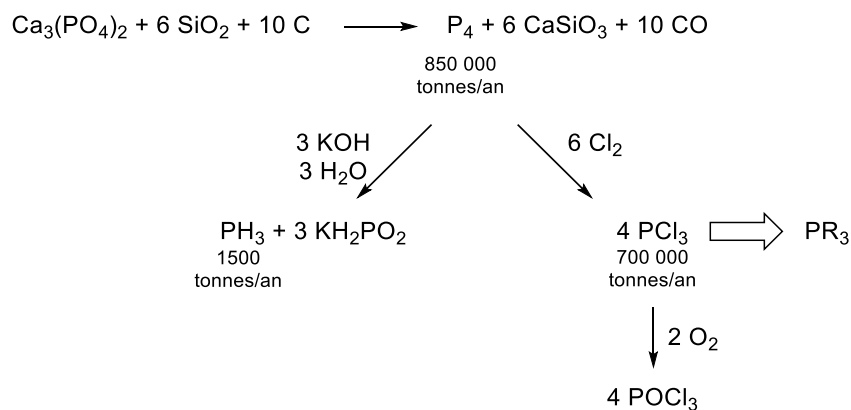
^a U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Janvier 2016, p. 124-125

^b Steven J. Van Kauwenbergh, World Phosphate Rock Reserves and Resources, International Fertilizer Development Center, 2011



La synthèse industrielle du phosphore blanc repose sur la réduction à très haute température (environ 1500°C) du phosphate de calcium en présence de silice et de charbon (Schéma II-1).^c Du fait de son bas point de fusion (44°C), il peut facilement être transformé en usine. La majeure partie du phosphore blanc produite est oxydée par le chlore pour former PCl_3 qui est par la suite fonctionnaliser pour donner les produits phosphorés d'intérêt. Une autre partie est hydrolysée en présence de potasse pour former la phosphine PH_3 , gaz utilisé notamment dans l'industrie électronique, et l'hypophosphite de potassium.

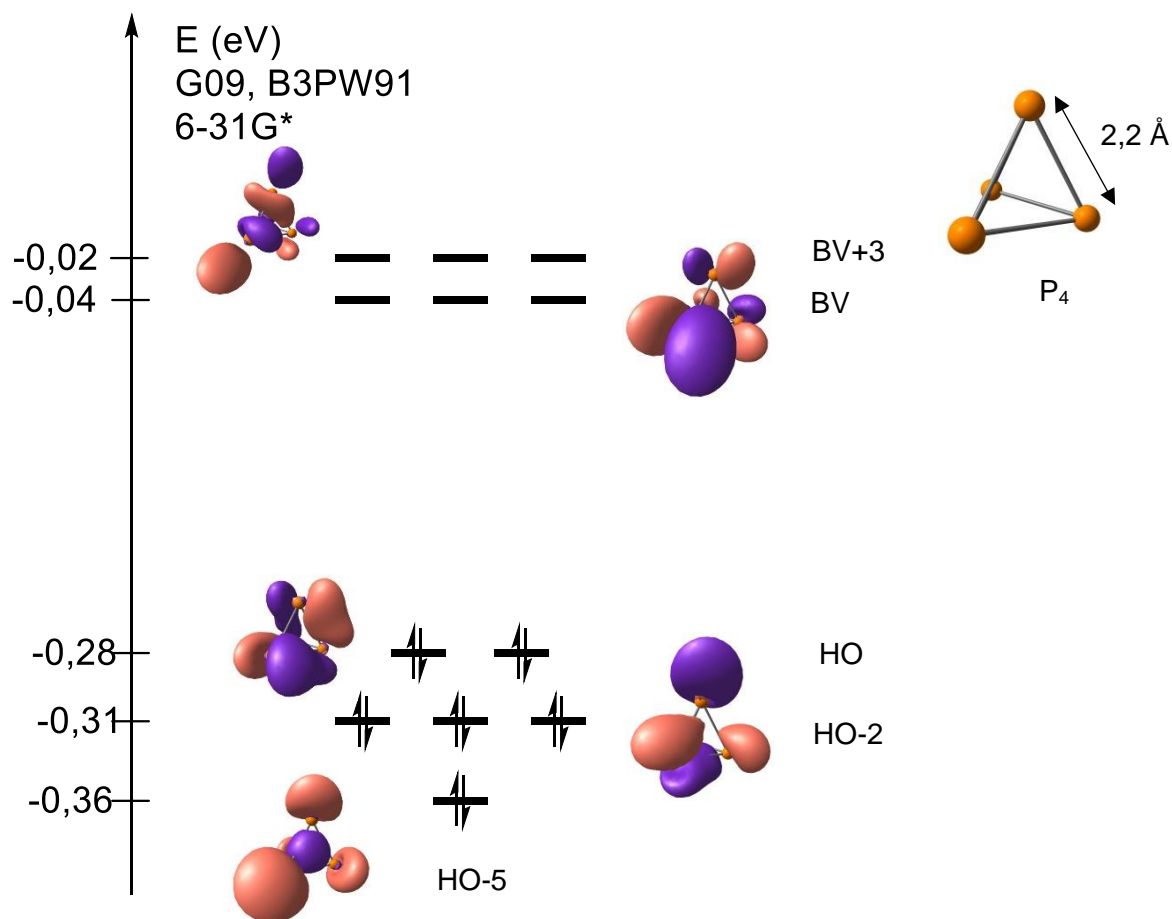
Le phosphore blanc est utilisé pour des applications militaires du fait de ses propriétés pyrophoriques. Outre les bombes au phosphore, il est utilisé pour les munitions traçantes ou comme fumigène. Son utilisation comme incendiaire contre les populations civiles est interdite depuis 1983, année d'entrée en vigueur de la « Convention sur certaines armes classiques » (dite « convention de Genève »). Dans les années 1830, le phosphore blanc était utilisé dans les allumettes commerciales. Son utilisation a cependant été interdite au début du vingtième siècle à cause de sa toxicité, notamment pour les ouvriers des usines. Il sera remplacé par le phosphore rouge, nettement moins toxique et pyrophorique, et qui est toujours présent dans la partie rugueuse des boîtes d'allumettes.

Schéma II-1 : Synthèse et transformations industrielles du phosphore blanc^d

3) Structure et réactivité de P₄

Nous avons optimisé la structure de P₄ par calcul DFT, comme indiqué sur la

Figure II-2. Il s'agit d'un tétraèdre avec des liaisons P-P de 2,2 Å. L'étude des orbitales moléculaires permet d'envisager la réactivité de P₄.



^d Shriver, Atkins. Inorganic Chemistry, Fifth Edition. W. H. Freeman and Company, New York; 2010; p. 379.

Figure II-2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de P₄

Premièrement, on remarque que les orbitales hautes occupées sont localisées autour des liaisons $\sigma(\text{P-P})$. On remarque aussi qu'elles sont basses en énergie. Ces orbitales moléculaires correspondent à un recouvrement d'orbitales atomiques p du phosphore. Elles ressemblent à des liaisons π dans lesquelles le recouvrement ne se fait pas dans un plan. Les orbitales moléculaires dans lesquelles on trouve les paires libres sont plus basses en énergie, ce qui rationalise le fait que les atomes de phosphore ne soient pas nucléophiles.

On remarque également que les trois orbitales basses vacantes dégénérées sont basses en énergie (- 0,04 eV, *vide infra* pour une comparaison). Ces trois orbitales possèdent chacune un fort coefficient sur un des atomes de phosphore. Cela indique que P₄ sera un bon électrophile. Ces orbitales basses vacantes sont constituées d'une combinaison linéaire d'orbitales p du phosphore et ont la bonne géométrie pour permettre, par exemple, l'approche d'un centre métallique aux orbitales d pleines.

Une des réactions souvent observées avec P₄ est son oligomérisation. En effet, l'attaque d'un nucléophile mène à la rupture d'une liaison P-P et à la formation d'un intermédiaire « Nu⁺P₄⁻ » qui est un nucléophile pouvant lui-même réagir avec P₄ et menant ainsi à la formation d'un polyphosphure (Figure II-3).

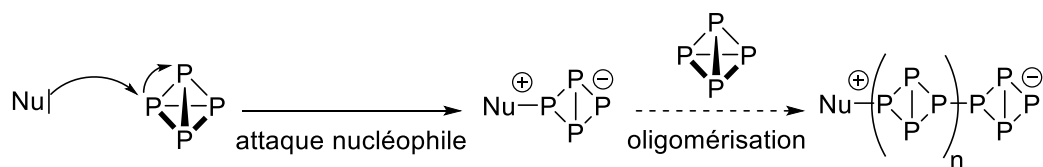


Figure II-3 : Réactivité de P₄ vis-à-vis d'un nucléophile

Afin de rationaliser cette réactivité, nous avons modélisé l'intermédiaire « Nu⁺P₄⁻ » par la molécule HP₄⁻ et avons calculé ses orbitales moléculaires. Nous observons que, comme indiqué sur la Figure II-4, l'orbitale haute occupée de HP₄⁻ a une énergie supérieure à celle des basses vacantes de P₄, et que la densité électronique correspondante est localisée sur l'atome de phosphore opposé à celui lié à l'hydrogène. Cela indique bien que l'attaque nucléophile présentée sur la Figure II-3 est très favorable, à la fois électroniquement et stériquement.

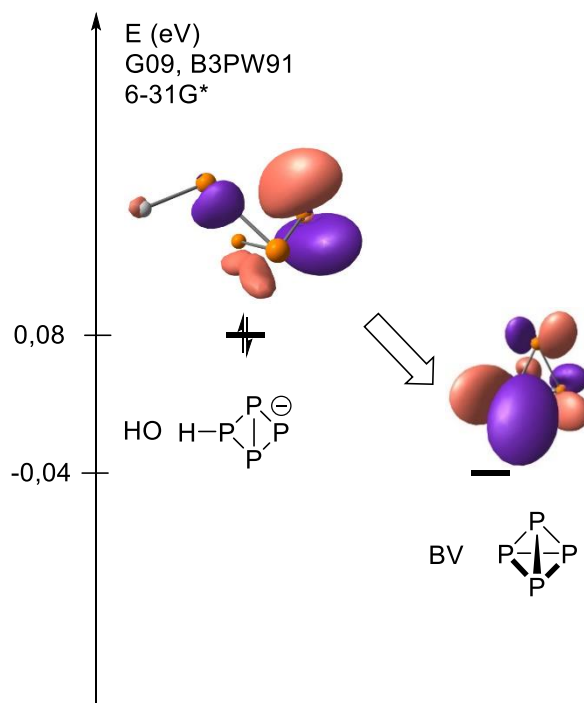


Figure II-4 : Comparaison entre la HO de HP_4^- et la BV de P_4

4) Activation et fonctionnalisation de P_4

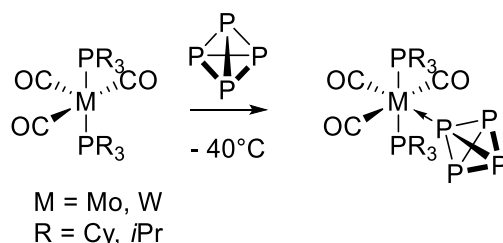
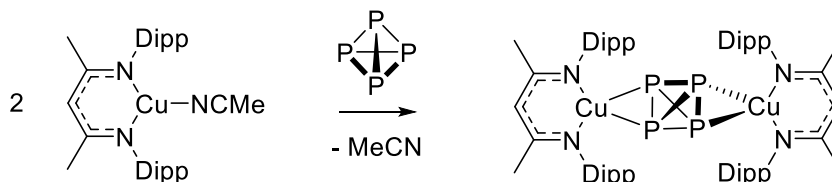
i) Introduction

Outre les fonctionnalisations industrielles présentées précédemment, de nombreux groupes de chimie moléculaire se sont intéressés à « l'activation » du phosphore blanc, c'est-à-dire à sa réaction contrôlée avec différentes espèces chimiques afin d'obtenir de nouveaux produits ou de nouvelles méthodes de synthèses de produits existants.

ii) Avec des complexes de métaux de transitions

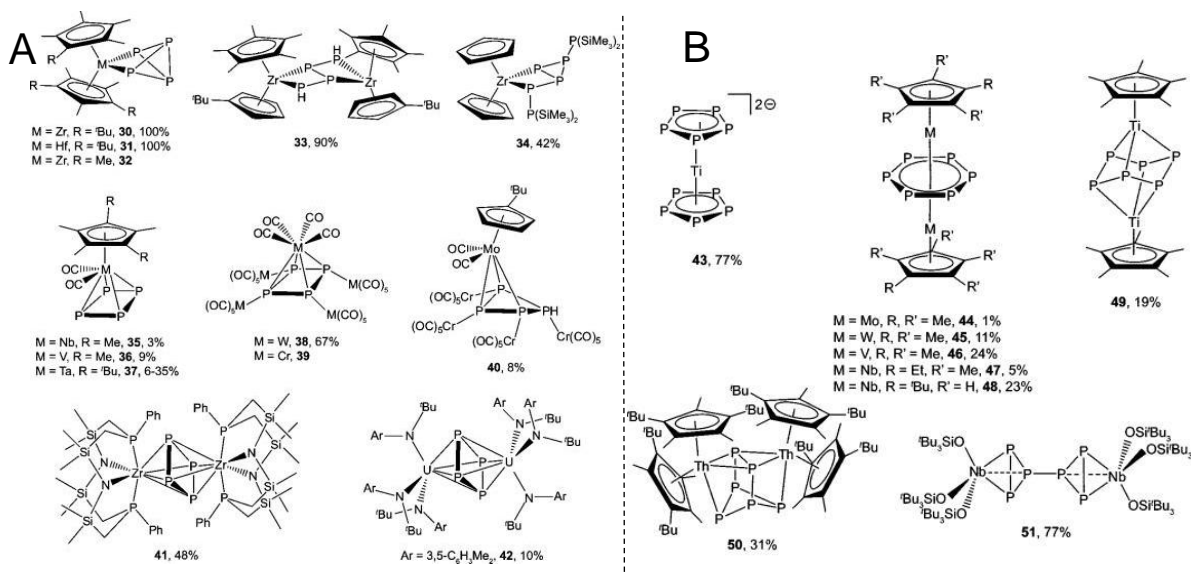
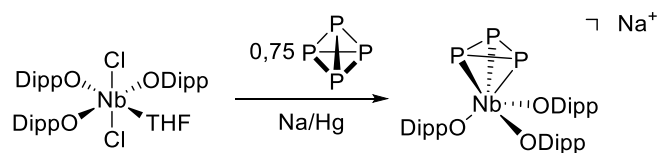
L'activation de P_4 avec des métaux de transitions est un domaine actif de la chimie depuis de nombreuses années.^[32,33] Un des buts ultimes de ces recherches est, selon Peruzzini *et al.* de trouver un système catalytique permettant de former directement des organophosphines, sans passer par la formation de PCl_3 .^[34] Si aucun système compétitif n'a été développé à ce jour, de nombreuses publications traitent de la réactivité entre P_4 et différents complexes de métaux de transition.

Différentes réactivités sont possibles. Quelques rares exemples de coordination de P_4 à un centre métallique via le doublet non liant d'un,^[35] ou de deux^[36] atome(s) de phosphore (coordination η^1 , Schéma II-2) ont été décrits. Récemment Scheer *et al.* ont décrit la première coordination η^2 de P_4 sur le cuivre (Schéma II-3).^[37]

Schéma II-2 : Coordination de P₄ sur des complexes de Mo et W^[35]Schéma II-3 : Coordination η^2 de P₄ sur un complexe de cuivre^[36]

Un autre type de réaction décrit dans la littérature est l'insertion de centres métalliques dans une ou plusieurs liaisons P-P, comme indiqué sur la Figure II-5A.

L'activation de P₄ peut également mener à la formation de complexes contenant des fragments « P₃ », ^[38] « P₂ », ^[39] ou « P₁ » (Schéma II-4).^[40,41] Inversement, des produits contenant des fragments « P_{>4} » stabilisés par des métaux de transition ont été décrits, comme indiqué sur la Figure II-5B.

Figure II-5 : Différents complexes contenant des fragments (A) P₄ ; (B) « P_{>4} » (ref : ^[32])Schéma II-4 : Synthèse d'un complexe de niobium-P₃^[38]

iii) Incorporation du phosphore dans des composés organiques

Certains groupes se sont intéressés à former des composés organiques contenant du phosphore directement à partir de P_4 . Ainsi Cummins *et al.* ont montré en 2010 que P_4 pouvait être source de fragments P_2 par excitation photochimique en présence d'1,3-butadiène, pour former une diphosphine cyclique (Figure II-6).^[42] Ce même groupe a récemment montré que cette espèce pouvait être transformée en deux étapes en macrocycle phosphoré, qui constitue un bon ligand pour le Ni(0), en particulier dans le cadre du couplage catalytique du CO_2 avec l'éthylène.^[43]

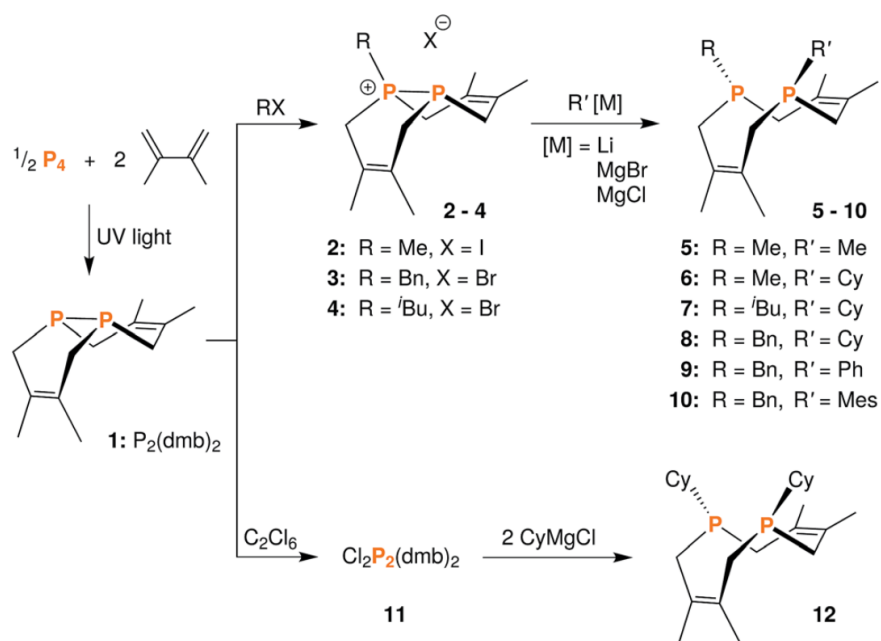


Figure II-6 : Formation de macrocycles phosphorés par Cummins *et al.*^[42,43]

Récemment, le groupe de Zhang a montré que P_4 réagissait avec le 1,4-dilithio-1,3-butadiène afin de former des phospholes lithiés (et des polyphosphures), comme indiqué sur la Figure II-7.^[44] Bien que trois des atomes de P_4 précipitent sous forme de polyphosphures de lithium, cette méthode est importante car elle permet d'obtenir une grande quantité du phosphole lithié en une étape et constitue ainsi un des rares exemples de fonctionnalisation du P_4 menant sélectivement à la formation de produits phosphorés d'intérêts.

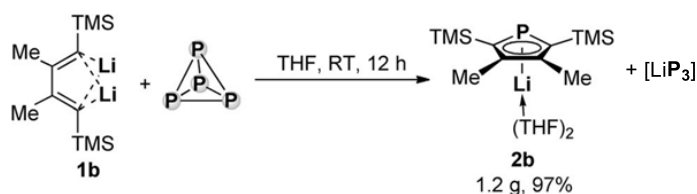


Figure II-7 : Synthèse d'un phosphore lithié à partir de P_4 et de 1,4-dithio-1,3-butadiène

iv) Formation de nanoparticules de phosphures de métaux

L'utilisation de P_4 pour la formation de phosphures de métaux a été développée dans l'équipe, en particulier par Sophie Carencio.^[45-50] Ainsi, il a été démontré qu'en faisant réagir des nanoparticules de métalliques avec le phosphore blanc, il est possible d'incorporer le phosphore et d'obtenir des nanoparticules de phosphures métalliques (Figure II-8). Formellement, il s'agit de la réaction entre un métal au degré d'oxydation (0) avec du phosphore élémentaire, également au degré d'oxydation (0).

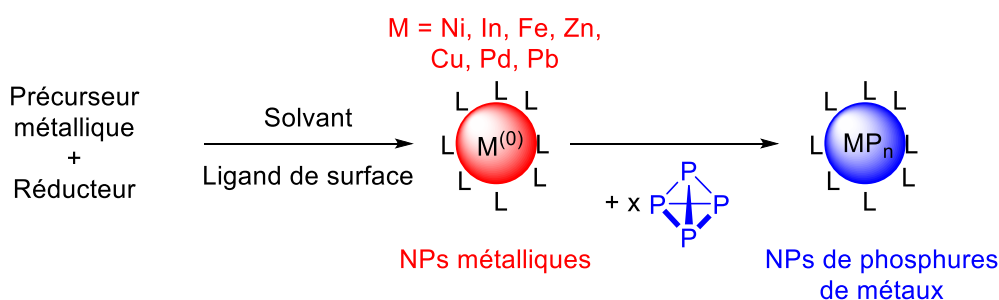


Figure II-8 : Synthèse de nanoparticules de phosphure de métaux utilisant P_4 comme source de phosphore

La méthode a été initialement développée pour le nickel.^[45,47] Comme indiqué sur le Schéma II-5 et la Figure II-9, les nanoparticules de nickel, qui sont polycristallines,^[17] réagissent à 220°C avec P_4 pour former des nanoparticules monocristallines de Ni_2P . Le mécanisme passe par la diffusion du phosphore depuis la surface des nanoparticules, la formation d'une phase de phosphure de nickel amorphe, puis la cristallisation de la phase cristalline Ni_2P .

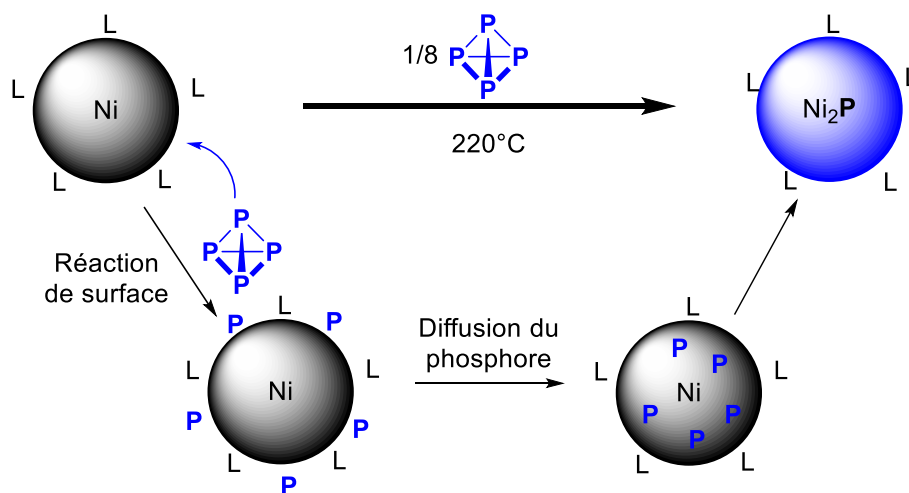


Schéma II-5 : Mécanisme de la réaction entre P_4 et les nanoparticules de Ni pour former des nanoparticules de Ni_2P

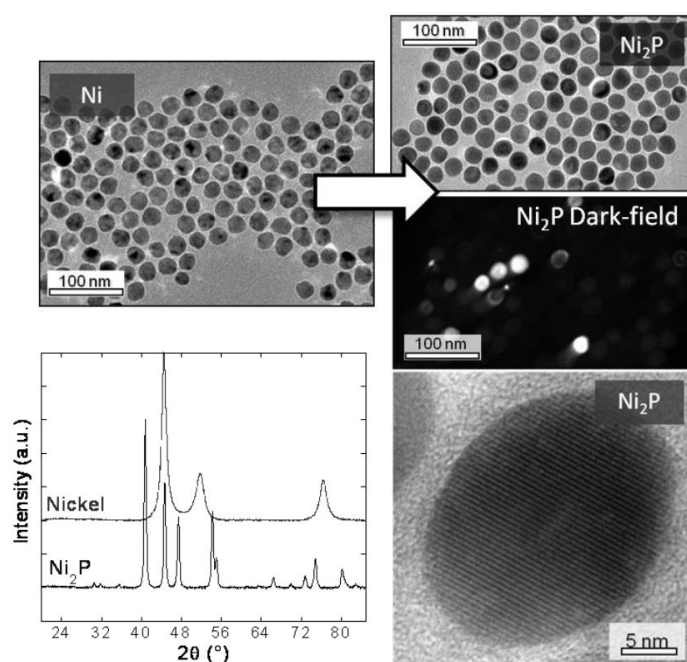


Figure II-9 : Synthèse de nanoparticules de Ni_2P à partir de nanoparticules de Ni. Les diffractogrammes de rayons X correspondent aux nanoparticules de Ni de départ et aux nanoparticules de Ni_2P obtenues après réaction de 0,125 équivalent de P_4 à $220^\circ C$ pendant 2h^[50]

Cette méthode a pu être étendue à d'autres métaux : indium, zinc, plomb, fer, cuivre, palladium.^[46,48] L'utilisation du phosphore comme donneur stœchiométrique de phosphore a plusieurs avantages par rapport aux synthèses existantes. Par exemple, dans le cas du nickel, les synthèses classiques de Ni_2P reposent sur la décomposition d'un précurseur de nickel en présence d'un large excès de trioctylphosphine (TOP), à $300^\circ C$.^[51] De plus, l'utilisation de P_4 permet de contrôler la stœchiométrie

du phosphore incorporé. Dans le cas du nickel, cela a permis l'obtention de nanoparticules de type cœur-coque $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{Ni}$ aux propriétés magnétiques contrôlables (Figure II-10).^[47]

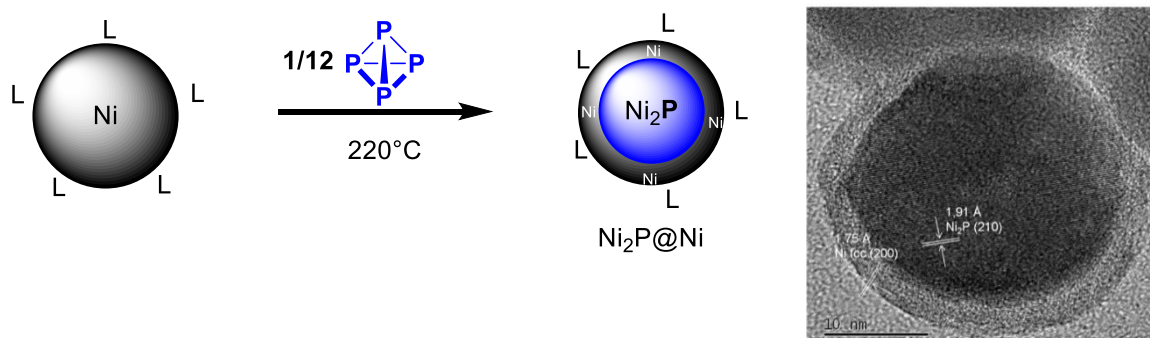


Figure II-10 : Synthèse de nanoparticules cœur-coque $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{Ni}$ à partir de nanoparticules de Ni et de 1/3 équivalents d'atomes de P (droite : microscopie haute résolution)^[47]

Les nanoparticules de phosphures métalliques, et en particulier de phosphure de nickel, ont attiré ces dernières années une attention importante pour leurs applications en électrochimie, en particulier pour les réactions d'évolution de l'hydrogène,^[14,52] et de l'oxygène.^[53,54] Ces réactions, présentées sur le Schéma II-6, se produisent aux électrodes des piles à combustible ; l'utilisation de métaux non précieux comme matériaux pour ces électrodes est donc une thématique de recherche importante et qui aboutira sûrement à des applications industrielles de premier plan.

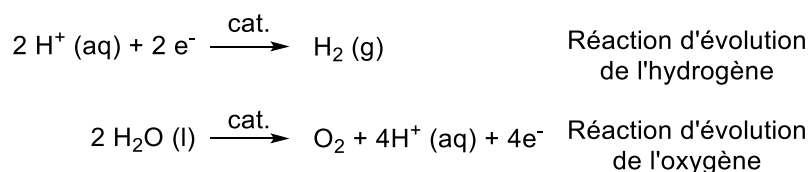


Schéma II-6 : Réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène

III) Le phosphore d'indium

Ayant orienté mes recherches de thèse vers le phosphore d'indium, je vais présenter ici les propriétés de ce matériau ainsi que les méthodes de synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium développées depuis les années 1990.

1) Propriétés physiques

a) Du matériau massif...

Le phosphore d'indium massif a une structure cristalline de type zinc-blende. C'est un semi-conducteur direct (bande interdite : 1,34 eV à 300 K, Figure III-1), qui possède une mobilité électronique importante ($5400 \text{ cm}^2/\text{V.S}$). Ces propriétés particulières en font un matériau intéressant en micro-électronique.^[55] Il est synthétisé par réaction à haute température entre l'indium métallique et le phosphore blanc ou rouge.^[56,57]

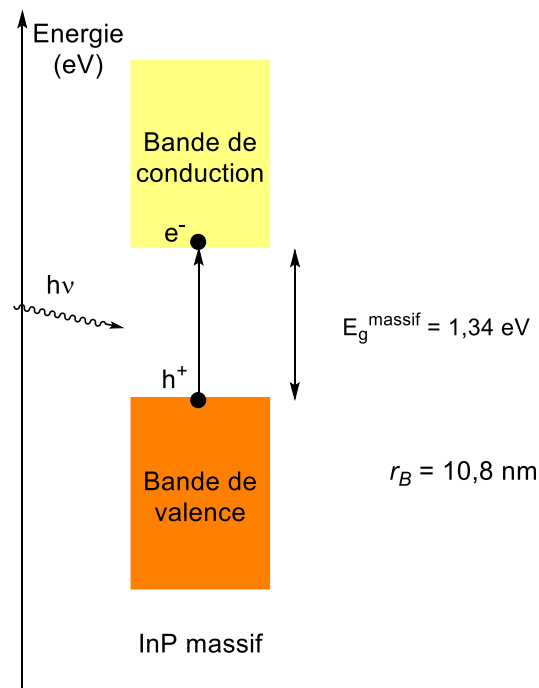


Figure III-1 : Structure électronique du phosphore d'indium massif

Lorsqu'un photon d'énergie $E = h\nu$ au moins égale à 1,34 eV atteint le semi-conducteur, un électron e^- est transféré de la bande de valence à la bande de conduction, formant ainsi un trou h^+ . Le couple (h^+, e^-) est appelé exciton. La distance moyenne entre l'électron et le trou est appelée rayon de Bohr, r_B .^e

^eSemiconductor Nanocrystal Quantum Dots, Rogach, A.L., Springer Wien New York, 2008.

Ce rayon de Bohr est une caractéristique du matériau ; dans le cas du phosphure d'indium, sa valeur est d'environ 10,8 nm.^[58]

b) ... au nano-matériau

Lorsque la taille des particules de semi-conducteur devient de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr de l'exciton, on observe un phénomène de confinement quantique. Celui-ci a été prévu et décrit théoriquement par Efros, Ekimov et Brus dans les années 1980.^[1-3] Ainsi, à l'échelle de quelques nanomètres, les diagrammes énergétiques des particules de semi-conducteur (ou quantum dots) sont modifiés : les niveaux d'énergie deviennent discrets, et la bande interdite dépend fortement de la taille de la particule (Figure III-2).^[59] En contrôlant la taille des nanoparticules, on contrôle donc la bande interdite.

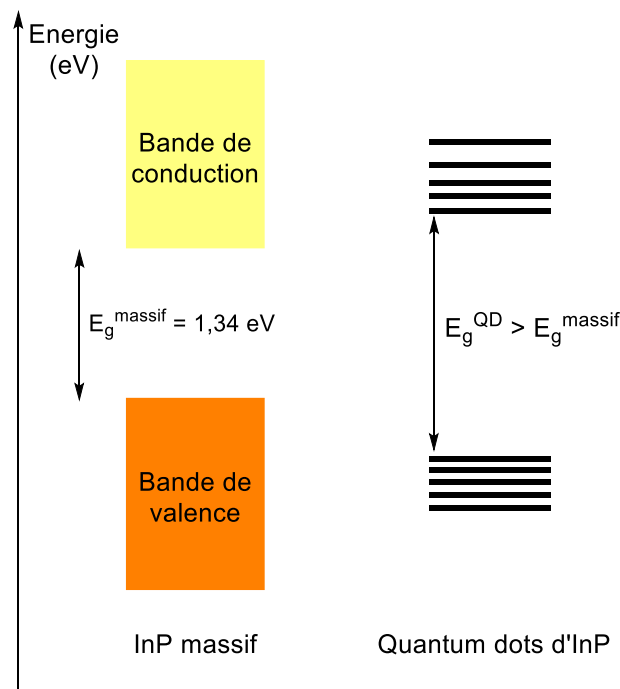


Figure III-2 : Confinement quantique dans le cas d'InP

D'après la théorie développée par Brus,^[2,60] dans le cadre de l'approximation de nanoparticules sphériques, l'énergie de la bande interdite est donnée par la formule :

$$E_g^{QD} \approx E_g^{massif} + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 r}$$

où : E_g^{massif} représente l'énergie de la bande interdite du matériau massif (en eV). Le deuxième terme correspond au confinement quantique pour un puits de potentiel dans lequel sont confinés un électron de masse effective m_e^* et un trou de masse effective m_h^* (en kg) ; r représente le rayon de la particule (en nm) et h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s). Le troisième terme correspond à

l'attraction coulombienne exercée entre le trou et l'électron, dans le matériau de permittivité diélectrique relative ϵ_r , ϵ_0 étant la permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

En introduisant le rayon de Bohr r_B donné par la formule :

$$r_B = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{4\pi^2 e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

On obtient alors :

$$E_g^{QD} \approx E_g^{massif} + \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r r} \left(\frac{\pi^2}{2} * \frac{r_B}{r} - 1,8 \right)$$

Cette équation montre qu' E_g^{QD} est bien une fonction décroissante du rayon des nanoparticules : plus les nanoparticules sont petites, plus la bande interdite a une grande énergie. De plus, si les particules ont un rayon plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton, l'effet du confinement quantique devient important.

Dans le cas du phosphore d'indium la bande interdite du matériau massif correspond à une transition dans l'infrarouge proche (922 nm). Par conséquent, dans les conditions de confinement quantique, c'est-à-dire avec des nanoparticules de 10 nm et moins, la bande interdite se situe dans le domaine du visible, ce qui permet d'envisager de nombreuses applications : diodes électroluminescentes, marquage biologique, panneaux solaires...

c) Spectres d'absorption UV-visible

L'absorption par des nanocristaux d'InP d'un photon a lieu si l'énergie de celui-ci est supérieure à celle de la bande interdite. Un spectre d'absorbance de quantum dots d'InP présente des maxima locaux correspondant à des transitions entre les différents niveaux de la bande de conduction à la bande de valence. Le maximum local le plus marqué est celui correspondant à la transition de plus faible énergie dont la longueur d'onde λ_{abs} correspond à l'énergie de la bande interdite selon la relation :

$$\lambda_{abs} = \frac{hc}{E_g^{QD}}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Comme l'énergie E_g^{QD} dépend de la taille des nanocristaux, la position du premier pic excitonique est directement reliée à la taille des nanoparticules d'InP (voir Figure III-3). De plus, la largeur du pic donne une information sur la distribution en tailles : plus le pic excitonique est large, plus la dispersité en taille est importante. La spectroscopie d'absorption UV-visible est donc la méthode de choix pour suivre la formation des nanocristaux d'InP.

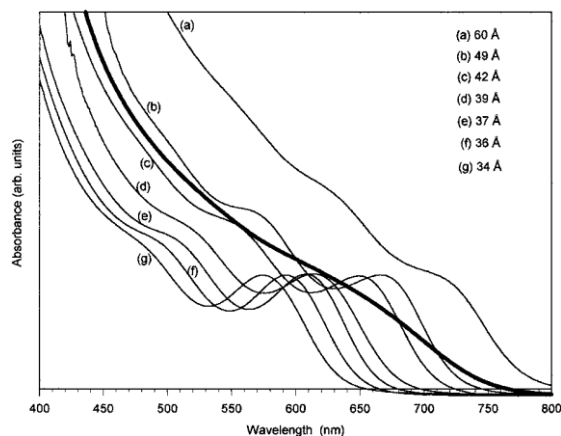


Figure III-3 : Spectres d'absorption de nanocristaux d'InP de différentes tailles, séparés par centrifugation^[61]

2) Synthèse des quantum dots de phosphore d'indium

a) Avec $\text{P}(\text{TMS})_3$

La première synthèse de phosphure d'indium nanométrique a été proposée par Barron *et al.* en 1989.^[62] Pour ce faire, ils font réagir un précurseur d'indium (III), le trichlorure d'indium (InCl_3), avec la tris(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$, Schéma III-1). Les forces motrices de cette réaction sont l'évaporation de TMSCl et la formation de la phase InP . Cependant, la barrière d'activation semble très élevée ; en effet, les auteurs chauffent à 650°C sous vide afin d'éliminer tout le TMSCl et d'obtenir la poudre d' InP .

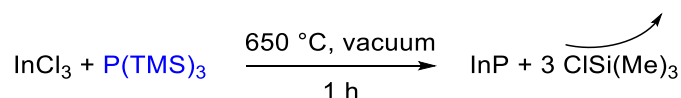


Schéma III-1 : Première synthèse d'InP

Quelques années plus tard, Micic *et al.* mettent en évidence le caractère quantum dots des nanoparticules d'InP, c'est-à-dire la relation entre la bande interdite et la taille des nanoparticules.^[61,63,64] La synthèse est inspirée de celle des chalcogénures de cadmium développées au début des années 1990.^[4] Elle repose sur l'utilisation d'un autre complexe d'indium, mais $P(TMS)_3$ est toujours le précurseur de phosphore (Schéma III-2). Enfin, la trioctylphosphine (TOP) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) sont utilisés comme ligands stabilisants. Les conditions de la réaction sont encore particulièrement drastiques : le mélange réactionnel est chauffé à 270°C pendant trois jours.

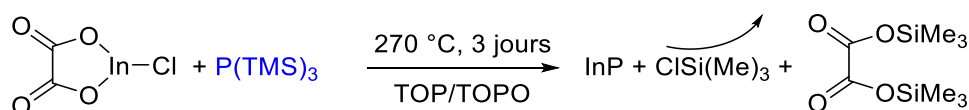


Schéma III-2 : Synthèse de nanocristaux d'InP par Micic *et al.*

En 2002, Peng *et al.* proposent une amélioration significative des synthèses existantes, toujours avec $P(TMS)_3$, mais en changeant le précurseur d'indium, le solvant et les ligands : pour la première fois, ils utilisent un carboxylate d'indium comme précurseur, l'1-octadécène comme solvant et différents acides carboxyliques comme ligands (Schéma III-3).^[65] Comme indiqué sur la Figure III-4, différentes tailles de particules et distributions sont obtenues en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique.

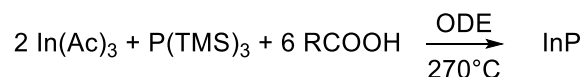


Schéma III-3 : Synthèse de nanocristaux d'InP par Peng *et al.* en 2002. La stœchiométrie est celle utilisée dans la publication

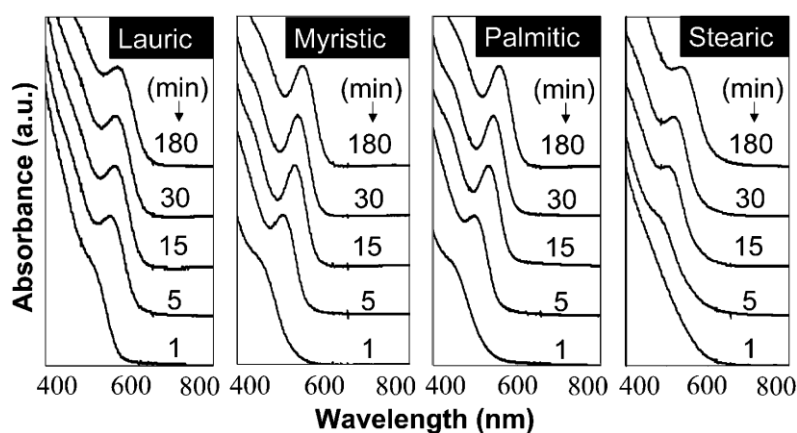


Figure III-4 : Spectres UV-visible des nanocristaux d'InP synthétisés par Peng *et al.* en utilisant différents acides carboxyliques^[65]

En 2007, le groupe de Peng propose une autre synthèse, dans laquelle une amine primaire est ajoutée.^[66] Cette méthodologie souffre cependant de problèmes de reproductibilité, soulevés par plusieurs auteurs.^[66-68]

Depuis, d'autres synthèses similaires ont été proposées, en modifiant légèrement les paramètres de la réaction.^[69,70]

Une des limitations essentielles de ce type de méthodologies réside dans la silylphosphine utilisée. En effet, $P(TMS)_3$, qui est certes commerciale, est très chère à l'achat ou nécessite une synthèse et purification relativement complexes à mettre en œuvre (voir chapitre 2). De plus, c'est un composé très sensible : $P(TMS)_3$ s'hydrolyse au contact de l'humidité de l'air en PH_3 , un gaz pyrophorique et mortel dès quelques ppm. Les applications à plus larges échelles semblent donc limitées.

b) Le problème de la photoluminescence

Les quantum dots d'InP nus sont caractérisés par une photoluminescence faible, avec un rendement quantique inférieur à 1 %.^[65,70] Classiquement, le mauvais rendement en photoluminescence est associé à une mauvaise passivation de la surface des nanoparticules, comme présenté sur la Figure III-5 : au lieu de se recombiner directement avec le trou h^+ et d'émettre un photon à la longueur d'onde de la bande interdite, la désexcitation se fait par le biais de pièges de surface et l'énergie est évacuée sous forme de chaleur à l'environnement. Cette propriété est un des désavantages majeurs des quantum dots d'InP face aux quantum dots contenant du cadmium, qui sont plus luminescents, même sans passivation.

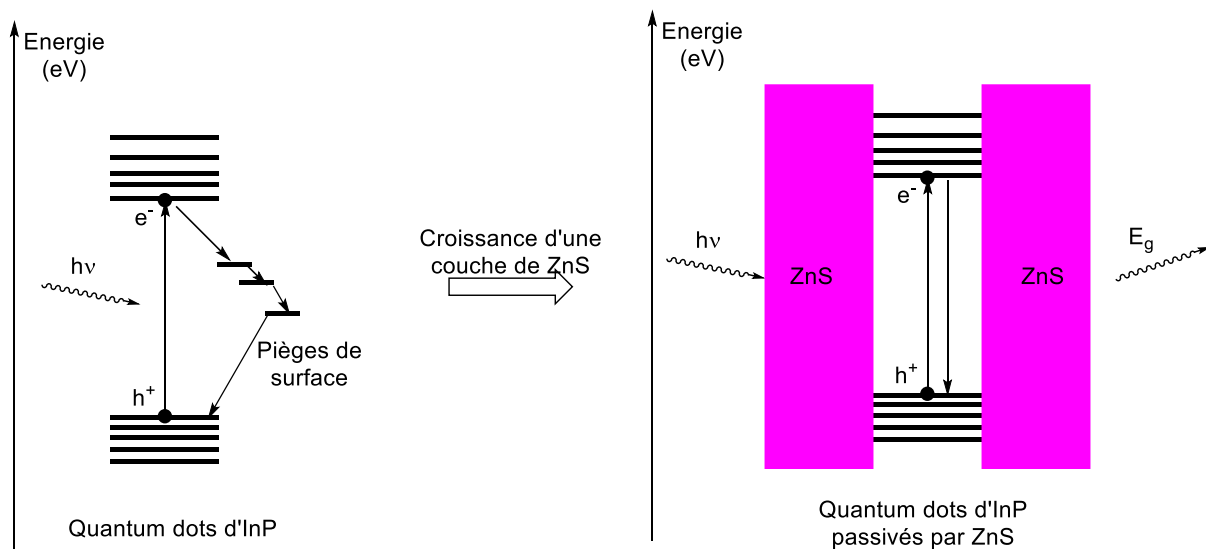


Figure III-5 : Pièges de surface des quantum dots d'InP empêchant la photoluminescence et passivation

La première méthode de passivation, développée par Micic *et al.*, fut un traitement chimique de la surface, en faisant réagir les quantum dots avec l'acide fluorhydrique.^[71] Cette méthode leur a permis d'obtenir des rendements quantiques de l'ordre de 30 %.

La méthode de passivation la plus efficace à ce jour a été développée pour les quantum dots d'InP par Weller *et al.* en 2001 : il s'agit de la croissance d'une couche d'un autre semiconducteur à bande interdite plus large, tel que le sulfure de zinc, ZnS (bande interdite : 3,6 eV).^[72] Depuis la publication du groupe de Weller, de nombreux groupes ont optimisé la croissance de la couche de ZnS, afin d'améliorer le rendement chimique et la stabilité des quantum dots.^[65,66,69,70]

Les meilleurs rendements quantiques pour des quantum dots d'InP ont été obtenus par le groupe de Kim en 2012 : en formant une couche GaP puis de ZnS, ils obtiennent un rendement quantique de 85 % et une très bonne stabilité photochimique.^[73] Enfin, la méthode développée par Lee *et al.*,^[74] consistant à former des quantum dots d'InP@ZnSeS comportant un gradient de composition permet d'obtenir des quantum dots à haut rendements quantiques (40%) et surtout stables (photo)chimiquement. Cette

propriété en fait une méthode de synthèse de choix et a été adoptée par d'autres groupes pour des applications.^[75-77]

c) Synthèses avec les aminophosphines

En 2004, Matsumoto *et al.* présentent la première synthèse de nanoparticules d'InP utilisant la tris(diméthylamino)phosphine ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) comme précurseur phosphoré.^[78] Partant de conditions similaires aux premières synthèses de nanocristaux d'InP avec notamment InCl_3 comme précurseur d'indium et un mélange TOP/TOPO comme solvant, ils obtiennent des nanoparticules d'InP polydisperses ($6,4 \pm 3,2$ nm) après chauffage à 345°C . Cependant, à cette température, il est difficile d'attribuer clairement le précurseur phosphoré : $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$? TOP ? impuretés présentes dans la TOP ?

En 2008, le groupe de Murase propose une synthèse solvothermale de nanocristaux d'InP :^[79,80] le précurseur d'indium, InCl_3 , l'aminophosphine, une amine primaire, la dodecylamine, et le solvant (toluène) sont chauffés à 180°C pendant 24 heures dans un autoclave. Encore une fois, les nanoparticules sont polydisperses mais les conditions de chauffage nettement plus douces. Différentes tailles de nanoparticules peuvent être obtenues par précipitation sélective (Figure III-6).

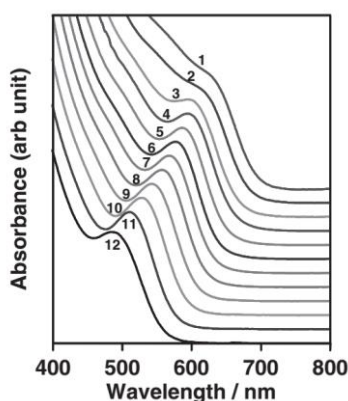


Figure III-6 : Spectres d'absorption UV-visible des nanocristaux d'InP synthétisés par le groupe de Murase et séparés par précipitation sélective^[79]

En 2011, le groupe d'Yang reprend la synthèse de Murase en la modifiant sensiblement afin de faire croître une couche de sulfure de zinc.^[81] Les quantum dots obtenus sont relativement polydisperses, mais les rendements quantiques en photoluminescence obtenus sont élevés (24 - 60 %).

Ces preuves de concept sont particulièrement importantes : des quantum dots luminescents d'InP peuvent être synthétisés avec une source de phosphore plus facilement accessible que $\text{P}(\text{TMS})_3$ et à une température, 180°C , relativement peu élevée.

En 2013, Yang *et al.* améliorent leur méthodologie, en utilisant cette fois-ci une technique de synthèse plus classique : la dodecylamine est remplacée par l'oleylamine, et un certain contrôle des

tailles est obtenu en faisant varier le temps de réaction.^[82] On remarque cependant que le contrôle de tailles est inférieur à celui obtenu avec $\text{P}(\text{TMS})_3$, comme indiqué sur la Figure III-7 : un nombre réduit de longueurs d'onde sont accessibles ($\sim 490\text{-}580\text{ nm}$) et les pics excitoniques sont relativement larges.

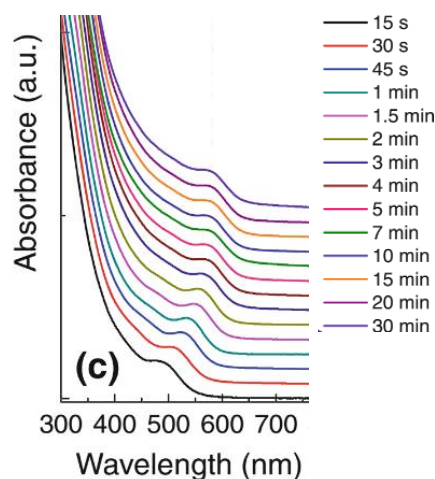


Figure III-7 : Spectres d'absorption UV-visible des quantum dots d'InP obtenus par Yang *et al.* en 2013^[82]

D'un point de vue mécanistique, Yang *et al.* suggèrent alors que l'aminophosphine est « hydrolysée » par l'oleylamine en phosphine PH_3 qui va ensuite réagir avec InCl_3 . Cependant une telle réactivité d'une amine primaire comme l'oleylamine n'est pas réaliste.

En 2015, Tessier *et al.* améliorent la synthèse de Yang; ils montrent notamment qu'en utilisant les différents halogénures d'indium (chlorure, bromure, iodure), on peut obtenir trois tailles différentes de quantum dots, tout en assurant un rendement chimique important (Figure III-8).^[83] Celui-ci est estimé en appliquant la loi de Beer-Lambert aux spectres d'absorbance UV-visible. Ils montrent également qu'un excès d'aminophosphine est nécessaire (3,6 équivalents dans leur cas) afin d'obtenir un rendement chimique optimal. Les rendements quantiques obtenus varient de 50% à 60% et la largeur à mi-hauteur en luminescence se situe entre 48 nm et 56 nm.

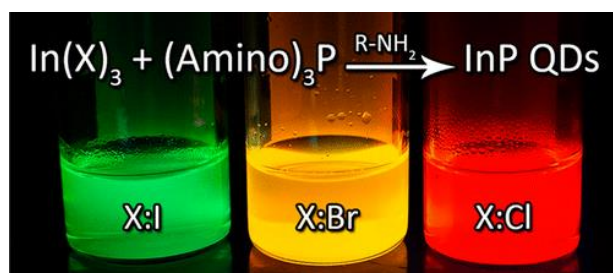


Figure III-8 : Quantum dots d'InP synthétisés par Tessier *et al.*^[83]

d) Autres précurseurs phosphorés

D'autres précurseurs phosphorés ont été étudiés afin de former des nanoparticules d'InP. Ceux-ci ont fait l'objet de moins de publications que les précurseurs sus-cités, notamment car le contrôle de la taille et de la luminescence des quantum dots obtenus est moins important.

La synthèse la plus similaire à celles utilisant $P(TMS)_3$ a été proposée par le groupe de Reiss.^[84] En effet, il utilise la phosphine PH_3 préparée par hydrolyse *ex-situ* du phosphure de calcium. Malgré le danger inhérent à l'utilisation de la phosphine, ce type de synthèses est a priori applicable à grande échelle dans la mesure où celle-ci est utilisée à l'échelle industrielle (voir partie II), notamment dans l'électronique.

En 2008, le groupe de Feng démontre la possibilité d'utiliser PCl_3 , la source de phosphore commerciale la moins chère, combinée avec le superhydruure ($LiBEt_3H$), un réducteur fort pour obtenir des quantum dots d'InP, dont le contrôle de tailles reste cependant inférieur aux méthodes classiques. En 2008 également Reiss *et al.* montrent que le phosphore blanc P_4 , le borohydruure de lithium et $InCl_3$ peuvent réagir ensemble afin de former des nanoparticules d'InP.^[85] En 2010, notre groupe a montré que des nanoparticules d'indium préparées par réduction d' $InCl_3$ réagissent directement pour former des nanoparticules d'InP ; notamment, Sophie Carencu et Matthieu Demange ont montré que la réactivité de ces nanoparticules dépend de leur taille : alors que les nanoparticules d'indium de 2-5 nm nanomètres réagissent à température ambiante avec le P_4 , il faut chauffer à 180 °C pour faire réagir les nanoparticules de 20 nm.^[46]

3) Chimie de surface des nanocristaux d'InP

a) Avec $P(TMS)_3$

Comprendre la chimie de surface des quantum dots d'InP est primordial. En effet, comme indiqué plus haut, leur manque de luminescence est lié à la formation de pièges de surface. La chimie de surface des quantum dots d'InP a été étudiée par Delpech et Nayral en 2010.^[67] En s'appuyant sur la spectroscopie RMN solide et en solution ainsi que l'infrarouge, ils ont mis en évidence la formation d'une couche d'oxyde $InPO_x$ amorphe lors de la synthèse des quantum dots d'InP. Cette couche se forme à cause de réactions parasites liées à la température élevée des synthèses de quantum dots d'InP (> 250°C). Notamment, les ligands carboxylates se dégradent à haute température, libérant de l'eau, du CO_2 et une cétone. Cette eau est responsable de l'oxydation de surface des quantum dots d'InP.

Cette dernière observation permet notamment d'expliquer pourquoi il est difficile de faire croître de gros quantum dots d'InP : la croissance est limitée par l'oxydation superficielle des quantum dots. La chimie de surface des quantum dots d'InP est résumée sur la Figure III-9.

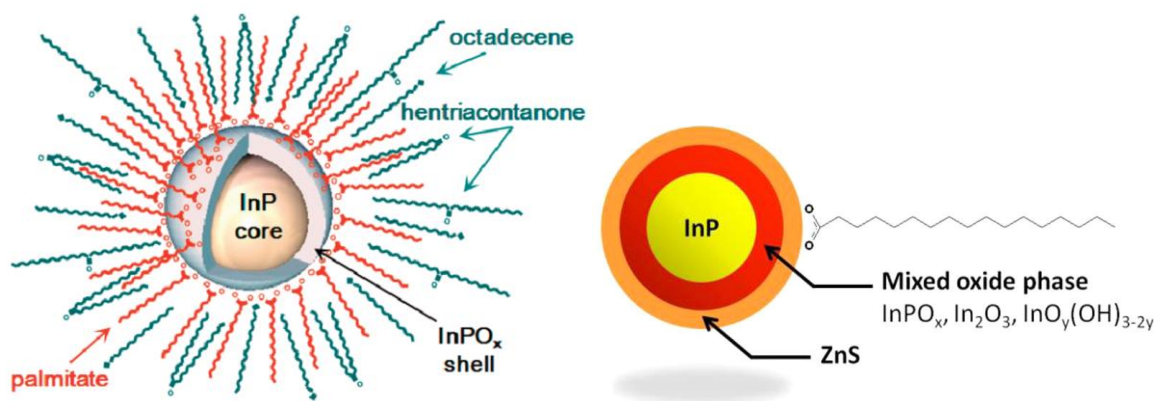


Figure III-9 : Surface des quantum dots d'InP d'après Delpech *et al.* ^[67,86]

En 2012, le même groupe a étudié la chimie de surface des quantum dots d'InP/ZnS en utilisant en plus l'XPS.^[86] Ils montrent ainsi que la croissance de la couche de ZnS implique la formation de différentes couches d'oxydes InP_xO_y sur les nanos d'InP déjà oxydés lors de la synthèse. Cette couche apparaît comme un mal nécessaire à la formation de la couche de ZnS à cause de l'incompatibilité des mailles cristallines entre l'InP et le ZnS (7,8%) et pourrait expliquer les rendements quantiques modérés obtenus.

Une étude récente d'Houtepen *et al.* répond en partie à cette question.^[87] Ils montrent en effet qu'en ajoutant une certaine quantité d'acétate de zinc à la synthèse classique d'InP, ils peuvent former un alliage d' $\text{In}_x\text{Zn}_y\text{P}$ qui a des paramètres de maille proches de ceux de ZnS, et obtiennent leur meilleur rendement quantique (60%) dans ce cas-là. Dans leur publication, ils n'abordent cependant pas la question de l'oxydation superficielle.

Très récemment, Delpech *et al.* ont également démontré la présence de ligands tels que des hydroxydes et des éthanolates et à la surface des nanocristaux d'InP isolés grâce à la RMN solide.^[88]

b) Avec les aminophosphines

Pendant la préparation de cette thèse, un article sur la surface des quantum dots d'InP synthétisés avec $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ a été publié par Jeong *et al.*^[89] Ils montrent, en s'appuyant sur l'XPS et la RMN en solution que les quantum dots synthétisés ainsi ne sont pas oxydés en surface et qu'ils sont stabilisés par des ions chlorures ainsi que des molécules d'oleylamine. L'absence d'oxydation leur permet de faire croître les quantum dots à des tailles supérieures à 10 nm. Ils parviennent également à faire croître une couche de sulfure de zinc à l'aide de ZnCl_2 et de 1-dodécane-thiol. Cette méthode sans acide carboxylique permet d'éviter l'oxydation intermédiaire ; les rendements quantiques obtenus sont fonction de l'épaisseur de la couche de sulfure de zinc (de 14% à 47% avec des couches de 0,4 à 1,7 nm). Enfin, ils

indiquent que la surface des quantum dots est riche en indium. La comparaison entre chimie de surface des nanocristaux synthétisés avec $P(TMS)_3$ et $P(NMe_2)_3$ est résumée dans le

Tableau III-1.

	Oxydation de surface	Ligands de surface	Croissance de grands nanocristaux (10 nm)
Avec $P(TMS)_3$	Oui	Carboxylates (+ hydroxydes et éthanolates)	Impossible
Avec $P(NMe_2)_3$	Non	Oleylamine, chlorures	Possible

Tableau III-1 : Comparaison de la chimie de surface des nanocristaux d'InP en fonction du précurseur phosphoré

Une étude encore plus récente vient cependant rendre à l'oxydation superficielle ses lettres de noblesse.^[90] En effet, en effectuant la synthèse des quantum dots d'InP en présence d'eau (ajoutée ou à partir d' $InCl_3 \cdot 4H_2O$), si la croissance est inhibée par l'oxydation superficielle, la croissance de la couche de ZnS devient plus facile et les propriétés de photoluminescences meilleures. Ainsi, la largeur à mi-hauteur obtenue est plus fine (46 nm vs. 66 nm) et le rendement quantique meilleur (45% vs 33%) en présence d'eau. Par ailleurs, la croissance d'une couche de ZnS épaisse est facilitée quand la synthèse est effectuée en présence d'eau ; les auteurs avancent ainsi que la couche d'oxyde amorphe permet de limiter le problème d'incompatibilité entre les paramètres de mailles d'InP et de ZnS.

4) Etudes mécanistiques

Au début de cette thèse, seules des études sur les synthèses basées sur $P(TMS)_3$ ont été publiées. En voici un résumé succinct.

a) Mécanisme chimique

Trois groupes ont exploré au mécanisme chimique de la formation des quantum dots d'InP : le nôtre, par l'intermédiaire de Matthieu Demange,^[91] celui de Mounji Bawendi,^[92] et celui de Brandi Cossairt.^[68,93] Le bilan chimique de la formation d'InP est résumé sur le Schéma III-4.

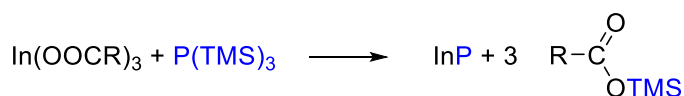


Schéma III-4 : Bilan chimique de la formation d'InP avec P(TMS)₃

Cependant, la plupart des méthodologies proposées alors reposent sur l'utilisation d'un mélange de ligands acide carboxylique et amine.^[65,66,93,94] Hors, dans ces conditions, la protonation de P(TMS)₃ est rapide et mène à la formation d'un mélange de PH_xTMS_{3-x}. Les différents PH_xTMS_{3-x} sont ainsi les précurseurs phosphorés de la synthèse d'InP (Schéma III-5). Ils réagissent donc avec le carboxylate d'indium avec des cinétiques différentes, ce qui complique le contrôle de la réaction.^[91]

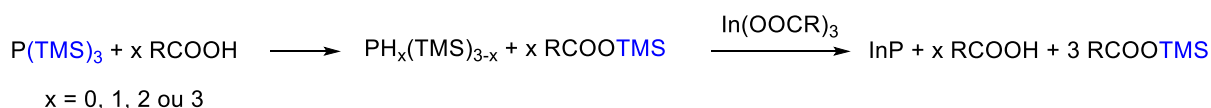


Schéma III-5 : Bilan chimique en prenant à compte l'hydrolyse de P(TMS)₃

Bawendi, qui ne s'appuie pas sur la RMN du phosphore pour étudier le mécanisme, explique que la présence d'amine inhibe la formation des quantum dots d'InP en favorisant la stabilité de complexes moléculaires d'InP.^[92] Cette étude occulte la problématique de l'hydrolyse, pourtant importante puisque les synthèses sont alors réalisées en présence de plusieurs équivalents d'acide.

Plus récemment Cossairt envisage l'hydrolyse mentionnée précédemment, et montre que différents chemins réactionnels sont possibles avec les différents PH_xTMS_{3-x}, ce qui peut expliquer la difficulté à reproduire les résultats des synthèses d'InP (comme celle de Peng).^[68]

b) Mécanisme « nanos » : la difficile séparation de la nucléation et de la croissance

Dans le cas des quantum dots de chalcogénure de cadmium ou de plomb, un contrôle de la cinétique de nucléation est possible et permet d'obtenir des quantum dots monodisperses en taille, avec une large gamme de tailles différentes.^[95] En ce qui concerne InP, la situation est fort différente : un tel modèle de LaMer ne peut guère être suivi. En effet, les groupes de Cossairt et Bawendi ont montré que P(TMS)₃ était consommé dans les secondes qui suivent l'injection à haute température.^[96,97] Ils postulent donc que la croissance des nanoparticules se fait par mûrissement, c'est-à-dire par transfert d'espèces « non moléculaires » d'InP entre nanoparticules. Pour pallier ce problème, les groupes de Bawendi et Cossairt changent P(TMS)₃ par une source de phosphore moins réactive. Ainsi, Cossairt *et al.* combinent P(TMS)₃ avec P(SiPh₃)₃, P(TMS)₃ servant à la nucléation et P(SiPh₃)₃ à la croissance des quantum dots d'InP. Quant à Bawendi *et al.*, ils utilisent des germylphosphines, P(GeR₃)₃. Cependant, dans les deux cas, la monodispersité des nanoparticules n'est pas meilleure. En conclusion, pour ce type de systèmes, le modèle de LaMer ne semble pas adapté à l'obtention de quantum dots d'InP monodisperses.

c) Clusters d'InP

Brandi Cossairt a récemment mis en évidence puis isolé de clusters d'InP intermédiaires entre les précurseurs moléculaires et les quantum dots.^[93,94] La présence d'une double nucléation pourrait expliquer la difficulté de former des quantum dots d'InP vraiment monodisperses. Cette observation a également été confirmée par Bawendi par spectroscopie de masse.^[98] La chimie de ces clusters d'InP reste encore à explorer et est probablement un terrain de jeu fertile pour les chimistes de coordination.

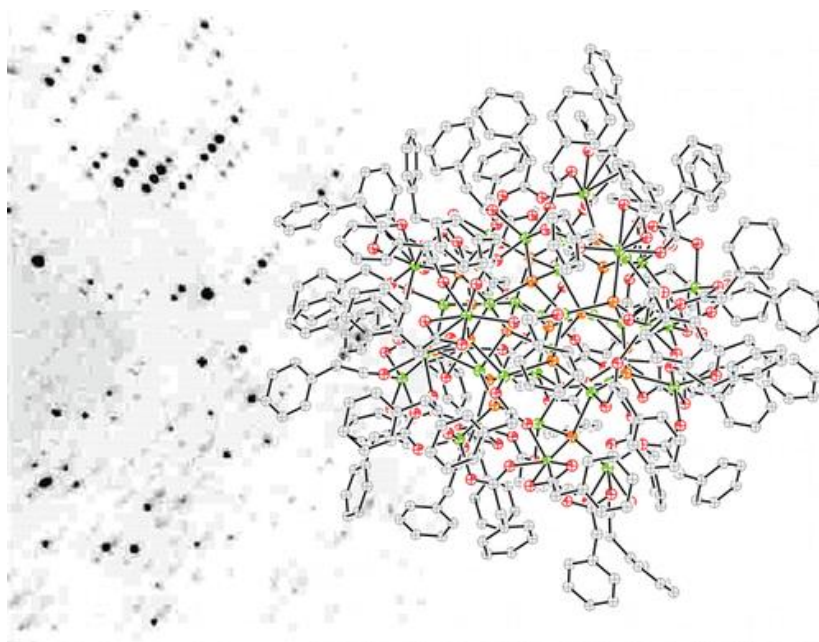


Figure III-10 : Mécanisme de formation des nanocristaux d'InP selon Cossairt *et al.*^[94]

5) Toxicité et applications des nanocristaux d'InP

L'intérêt des nanocristaux d'InP généralement mis en avant est leur moindre toxicité par rapport aux nanocristaux contenant du cadmium. Pour finir cette introduction bibliographique, nous aborderons ainsi quelques études sur la toxicité des nanocristaux d'InP, ainsi leur application pour les diodes électroluminescentes blanches.

a) Toxicité et législation

Si les nanocristaux de CdSe sont déjà utilisés dans des téléviseurs comme phosphores pour les couleurs rouge et vert, la quantité de cadmium dans les produits commerciaux est régulée de manière très stricte par la réglementation européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances) depuis 2006.^[99] Ainsi, la quantité maximale de cadmium autorisée dans les matériaux est de 0,01% (dix fois moins que le mercure ou le plomb).

En ce qui concerne le phosphore d'indium, les microparticules de ce matériau ont été classées comme probablement cancérogène par le Centre international de Recherche sur le Cancer.^f Il n'y a cependant pas de restriction à son utilisation.

Deux types de toxicités peuvent être distingués pour les nanocristaux : la toxicité intrinsèque des éléments constitutifs ainsi que la toxicité liée à la taille nanométrique des particules qui permet de franchir les parois des cellules.

En 2011, Chibli *et al.* ont montré que les quantum dots d'InP/ZnS comportaient une certaine cytotoxicité liée à la formation de dérivés réactifs de l'oxygène sous irradiation lumineuse.^[100] Cette génération de superoxyde (O_2^-) et de radicaux hydroxyles est moins importante si la couche de ZnS est plus épaisse, et dans tous les cas moins importante qu'avec des nanocristaux de CdTe et CdSe/ZnS.

En 2013, Brunetti *et al.* ont montré que des nanocristaux d'InP/ZnS étaient moins toxiques que ceux de CdSe/ZnS. Cette étude s'appuie sur des résultats *in vitro* (cultures cellulaires) et *in vivo* (modèle : drosophile). Dans les deux cas, des ions métalliques sont relargués dans le milieu biologique. Les auteurs en déduisent ainsi que la différence de toxicité est due la moindre toxicité des ions indium.^[101]

b) Applications : diodes électroluminescentes blanches

Des diodes électroluminescentes blanches ont été fabriquées en utilisant des nanocristaux d'InP/ZnS ou InP/ZnSe/ZnS, comme indiqué sur la Figure III-11.^[73,75] Les nanocristaux d'InP absorbent la lumière bleue émise par une diode électroluminescente de GaN et réémettent aux différentes couleurs, ce qui permet d'obtenir une lumière blanche.

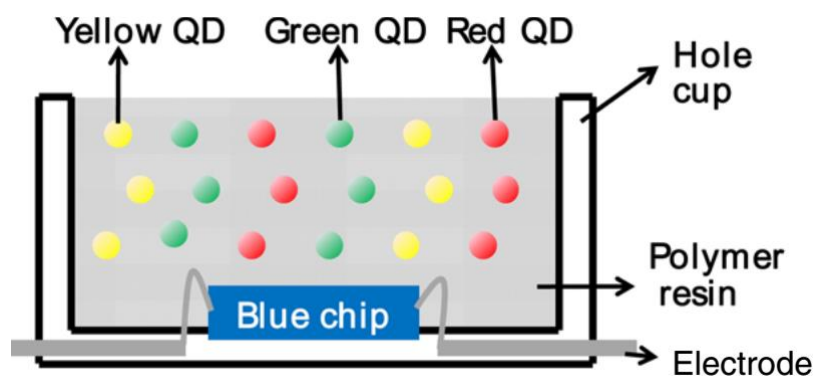


Figure III-11 : Diode électroluminescente à base de quantum dots d'InP/ZnS par Kim *et al.*^[73]

^f IARC Ed., World Health Organization, 2006

Bibliographie

- [1] A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772.
- [2] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
- [3] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921.
- [4] C. B. Murray, D. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [5] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [6] H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 482.
- [7] T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65.
- [8] J. A. Marqusee, J. Ross, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 536.
- [9] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809.
- [10] J. van Embden, A. S. R. Chesman, J. J. Jasieniak, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2246.
- [11] C. B. Williamson, D. R. Nevers, T. Hanrath, R. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15843.
- [12] L. Wu, A. Mendoza-Garcia, Q. Li, S. Sun, *Chem. Rev.* **2016**, *2016*, 116, 10473.
- [13] R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2688.
- [14] J. F. Callejas, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02148.
- [15] S. Carencu, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.
- [16] T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J. Broto, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526.
- [17] S. Carencu, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1340.
- [18] S. Carencu, S. Labouille, S. Bouchonnet, C. Boissière, X. F. Le Goff, C. Sanchez, N. Mézailles, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 14165.
- [19] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638.
- [20] A. Duteil, R. Queau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 341.
- [21] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 448.
- [22] N. H. Chou, X. Ke, P. Schiffer, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8140.
- [23] E. Hammarberg, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 771.
- [24] T. H. Lim, B. Ingham, K. H. Kamarudin, P. G. Etchegoin, R. D. Tilley, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3854.
- [25] C. Kind, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4982.
- [26] M. Yarema, S. Pichler, D. Kriegner, J. Stangl, O. Yarema, R. Kirchschrager, S. Tollabimazraehno, M. Humer, D. Häring, M. Kohl, G. Chen, W. Heiss, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4113.
- [27] M. He, L. Protesescu, R. Caputo, F. Krumeich, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 635.
- [28] H. Thurn, H. Kerbs, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1966**, *5*, 1047.
- [29] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 125.
- [30] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4458.
- [31] W. Schipper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1567.
- [32] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, **2010**, 4164.
- [33] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, **2010**, 4178.
- [34] M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038.
- [35] T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916.
- [36] M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 931.
- [37] F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico, P. Mastrorilli, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 4392.
- [38] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [39] M. Demange, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 12064.

- [40] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, 34, 2044.
- [41] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042.
- [42] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49, 7516.
- [43] I. Knopf, D. Tofan, D. Beetstra, A. Al-Nezari, K. Al-Bahily, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2016**, DOI: 10.1039/c6sc03614g.
- [44] L. Xu, Y. Chi, S. Du, W. X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 9187.
- [45] S. Carencio, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 2568.
- [46] S. Carencio, M. Demange, J. Shi, C. Boissière, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5578.
- [47] S. Carencio, X. F. Le Goff, J. Shi, L. Roiban, O. Ersen, C. Boissière, C. Sanchez, N. Mézailles, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2270.
- [48] S. Carencio, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4134.
- [49] S. Carencio, I. Florea, O. Ersen, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2013**, 37, 28.
- [50] S. Carencio, Une Nouvelle Voie Pour La Synthèse de Nanoparticules de Phosphures de Métaux À Partir Du Phosphore Blanc ; Applications En Catalyse et Pour Les Batteries Au Lithium, **2011**.
- [51] A. E. Henkes, Y. Vasquez, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1896.
- [52] E. J. Popczun, J. R. Mckone, C. G. Read, A. J. Biacchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9267.
- [53] L.-A. Stern, L. Feng, F. Song, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 23417.
- [54] P. W. Menezes, A. Indra, C. Das, C. Walter, C. Goebel, V. Gutkin, D. Schmeißer, M. Driess, *ACS Catal.* **2016**, DOI: 10.1021/acscatal.6b02666.
- [55] N. P. Siwak, X. Z. Fan, R. Ghodssi, *J. Micromechanics Microengineering* **2015**, 25, 43001.
- [56] A. Thiel, H. Koelsch, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie* **1910**, 66, 288.
- [57] J. A. Adamski, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 1.
- [58] M. Green, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 355.
- [59] H. Htoon, P. J. Cox, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 18.
- [60] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555.
- [61] O. I. Micic, K. M. Jones, A. Cahill, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9791.
- [62] M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 6, 359.
- [63] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4966.
- [64] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7754.
- [65] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027.
- [66] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15432.
- [67] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18147.
- [68] D. C. Gary, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1.
- [69] L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11588.
- [70] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2653.
- [71] O. I. Mičić, J. Sprague, Z. Lu, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3150.
- [72] S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, H. Weller, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 331.
- [73] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. Kwon Kwak, T. W. Yoo, L. Soon Park, I. Yang, S. Hwang, J. Eun Lee, S. Keun Kim, S.-W. Kim, **2011**, 134, 3804.
- [74] J. Lim, W. K. Bae, D. Lee, M. K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char, S. Lee, *Chem. Mater.* **2011**, 4459.
- [75] K. Kim, C.-S. Han, S. Jeong, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21370.
- [76] Y. Kim, T. Greco, C. Ippen, A. Wedel, J. Kim, *IEEE 5th Int. Nanoelectron. Conf.* **2013**, 425.
- [77] L. Mattera, S. Bhuckory, D. Wegner, F. Agnese, C. Lincheneau, T. Senden, D. Djurado, L. J. Charbonniere, N. Hildebrandt, P. Reiss, *Nanoscale* **2016**, 8, 11275.

- [78] T. Matsumoto, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1492.
- [79] C. Li, M. Ando, N. Murase, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 856.
- [80] C. Li, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 20190.
- [81] H.-J. Byun, W.-S. Song, H. Yang, *Nanotechnology* **2011**, 22, 235605.
- [82] W.-S. Song, H.-S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, W. S. H. Lee, J. Chul, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15, 1750.
- [83] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4893.
- [84] L. Li, M. Protière, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2621.
- [85] U. T. D. Thuy, T. T. T. Huyen, N. Q. Liem, P. Reiss, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 112, 1120.
- [86] H. Virieux, M. Le Troedec, A. Cros-Gagneux, W. S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19701.
- [87] F. Pietra, L. De Trizio, A. W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F. C. Grozema, P. J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, A. J. Houtepen, *ACS Nano* **2016**, 10, 4754.
- [88] E. A. Baquero, W.-S. Ojo, Y. Coppel, B. Chaudret, B. Urbaszek, C. Nayral, F. Delpech, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 17330.
- [89] K. Kim, D. Yoo, H. Choi, S. Tamang, J.-H. Ko, S. Kim, Y.-H. Kim, S. Jeong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55, 3714.
- [90] P. Ramasamy, B. Kim, M.-S. Lee, J.-S. Lee, *Nanoscale* **2016**, DOI: 10.1039/c6nr04713k.
- [91] M. Demange, Réactivité de Complexes de Métaux Riches : Activation de Petites Molécules, Synthèse de Nanoparticules et Catalyse de Couplage Croisé, **2011**.
- [92] P. M. Allen, B. J. Walker, M. G. Bawendi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49, 760.
- [93] D. C. Gary, M. W. Terban, S. J. L. Billinge, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1432.
- [94] D. C. Gary, S. E. Flowers, W. Kaminsky, A. Petrone, X. Li, B. M. Cossairt, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1510.
- [95] M. P. Hendricks, M. P. Campos, G. T. Cleveland, I. Jen-La Plante, J. S. Owen, *Science*, **2015**, 348, 1226.
- [96] D. C. Gary, B. a. Glassy, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1734.
- [97] D. Franke, D. K. Harris, L. Xie, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54, 14299.
- [98] L. Xie, Y. Shen, D. Franke, V. Sebastian, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13469.
- [99] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10731.
- [100] H. Chibli, L. Carlini, S. Park, N. M. Dimitrijevic, J. L. Nadeau, *Nanoscale* **2011**, 3, 2552.
- [101] V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengio, A. Galeone, M. A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J. L. Nadeau, P. P. Pompa, *Nanoscale* **2013**, 5, 307.

Chapitre 1 : Synthèse de nanoparticules d'InP à partir de nanoparticules d'In et de phosphore blanc

Chapitre 1 : Synthèse de nanoparticules d'InP à partir de nanoparticules d'In et de phosphore blanc

I) Introduction : résultats antérieurs et objectifs

Les résultats présentés dans cette première partie introductive ont été obtenus par Sophie Carencio et Matthieu Demange.^[1-3]

1) Synthèse de « petites » nanoparticules d'indium

Dans un premier temps, de "petites" nanoparticules d'indium sont synthétisées par réduction du trichlorure d'indium (InCl_3) par le naphthalénure de sodium (NaNaph), injecté à température ambiante dans le THF et en présence de trioctylphosphine (ligand stabilisant des nanoparticules). Les nanoparticules obtenues sont polydisperses et de petite taille, soit entre 2 et 7 nm. Ces nanoparticules, très sensibles à l'air, ne sont pas isolées, et le P_4 est directement ajouté à la solution. La réaction a lieu à température ambiante et des nanoparticules d'InP, légèrement plus grandes (2-10 nm) sont obtenues. L'analyse EDX (Energy dispersive X-Ray spectroscopy) des nanoparticules isolées sur un microscope électronique à balayage indique un ratio In : P de 1 : 1, prouvant ainsi la formation de nanoparticules d'InP (Figure I-1).

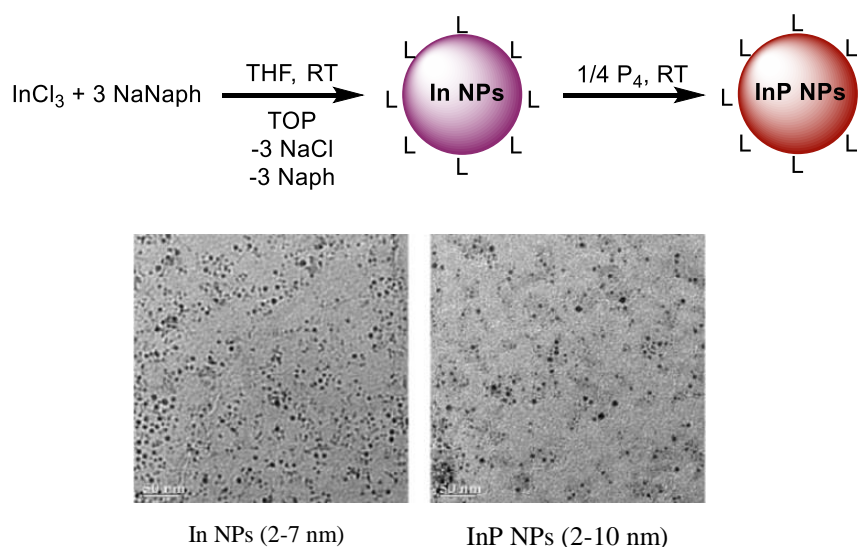


Figure I-1 : Synthèse de "petites" nanoparticules d'indium et réaction avec P_4 à température ambiante par Sophie *et al.*

2) Synthèse de « grandes » nanoparticules d'indium

Afin de prouver de manière définitive la possibilité d'obtenir la phase cristalline InP, des nanoparticules d'indium plus grandes (5-25 nm) ont été synthétisées (Figure I-2) en adaptant une méthodologie proposée par Feldmann *et al.*^[4]. Après isolation des nanoparticules, la réaction avec P₄ a été testée ; ce n'est qu'après chauffage à 180°C pendant deux heures que tout le P₄ a été consommé. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) montre que la seule phase présente est bien InP, prouvant ainsi la faisabilité de la méthode. Ces résultats montrent également que la réactivité des nanoparticules d'indium avec le P₄ dépend de la taille de celles-ci.

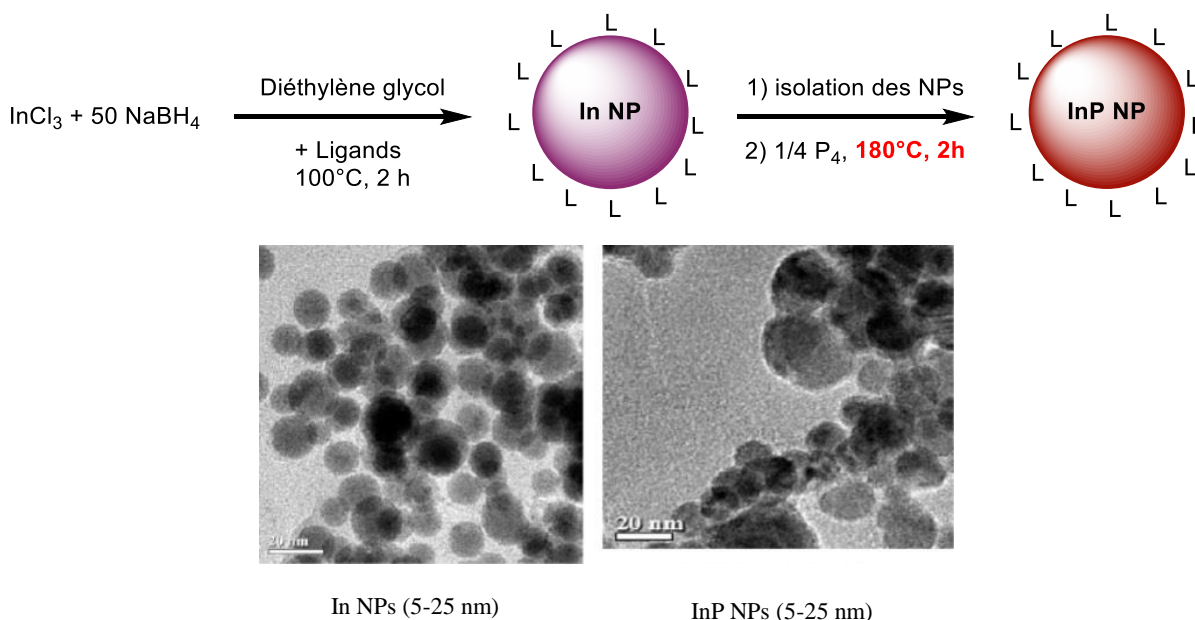


Figure I-2 : Synthèse de "grandes" nanoparticules d'indium et réaction avec P₄ à 180°C par Sophie Carencó *et al.*

3) Objectifs

L'intérêt essentiel des nanoparticules d'InP réside dans leurs propriétés de luminescences. La bande interdite des nanoparticules de semi-conducteur, dans les conditions de confinement quantique, dépendant de la taille de celles-ci, il est essentiel de pouvoir synthétiser des nanoparticules monodisperses et de taille contrôlée. Ce n'est pas le cas des nanoparticules présentées précédemment.

Le point de départ de cette étude est donc la synthèse de nanoparticules d'indium monodisperses. Le second enjeu est la réaction avec le phosphore blanc P₄ : à quelle température les nanoparticules d'indium réagissent-elles avec le P₄ ? Restent-elles monodisperses ou subissent-elles des modifications morphologiques ?

II) Synthèse des nanoparticules d'indium

1) Choix de la synthèse de nanoparticules d'indium

Depuis le début des années 2000, différentes synthèses de nanoparticules d'indium ont été proposées.^[4-8] Plutôt que de développer notre propre méthode de synthèse, nous avons décidé de reproduire une synthèse déjà décrite. Celle proposée par Tilley *et al.* consiste à réduire le trichlorure d'indium (InCl_3) par le borohydrure de lithium (LiBH_4) dans la *n*-butylamine et en présence d'oleylamine. Les nanoparticules obtenues ont un diamètre d'environ 7 nm. Cette méthode nous a semblé appropriée pour les raisons suivantes :

- Tous les réactifs sont commerciaux ;
- Elle ne nécessite pas d'injection à haute température ;
- La réaction peut se faire sur une échelle raisonnable pour le laboratoire (0,75 mmol de sel d'indium pour 12 mL de solvant).

En revanche, on observe que cette méthode ne permet pas vraiment de contrôler la taille des nanoparticules : alors que différents ligands sont étudiés (oleylamine, TOP, TOPO), les nanoparticules obtenues ont toutes un diamètre similaire, d'environ 7-8 nm. Comparée à la méthode proposée par Kovalenko *et al.* celle-ci permet de produire des nanoparticules sur des quantités bien plus importantes, tout en étant plus facile à mettre en œuvre.^[8] En effet, Kovalenko *et al.* utilisent des conditions très diluées (0,125 mmol d' InCl_3 pour 13 mL d'oleylamine) et injectent des réactifs tels que le *n*-butyllithium et le superhydrure (LiBEt_3H) à 160°C ! La synthèse que nous avons utilisée est résumée sur le Schéma II-1.

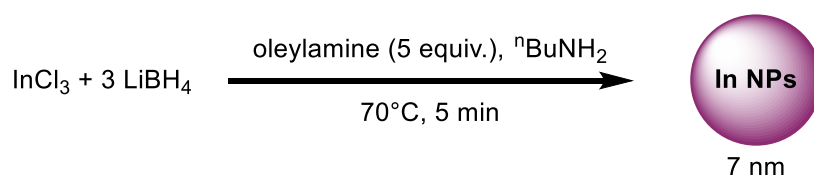


Schéma II-1 : Synthèse des nanoparticules d'indium adaptée de la méthode de Tilley *et al.*

Au vu de la synthèse proposée, nous pouvons suggérer le mécanisme réactionnel suivant : InCl_3 , un acide de Lewis, va compléter sa sphère de coordination avec les bases de Lewis présentes dans le milieu : l'oleylamine et la *n*-butylamine. Les structures cristallines isolées d' InCl_3 comprenant un atome d'indium hexacoordiné ($\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{InCl}_3(\text{R}_3\text{N})_3$) ou heptacoordiné ($\text{InCl}_3(\text{NNN})\text{S}$, où S est le solvant de cristallisation et NNN un ligand tridentate), on peut raisonnablement supposer que dans les conditions de la réaction, InCl_3 sera hexacoordiné par l'oleylamine et/ou la *n*-butylamine.^[9-12] Nous avons également effectué des calculs DFT sur la coordination d' InCl_3 par des amines primaires, qui seront



48

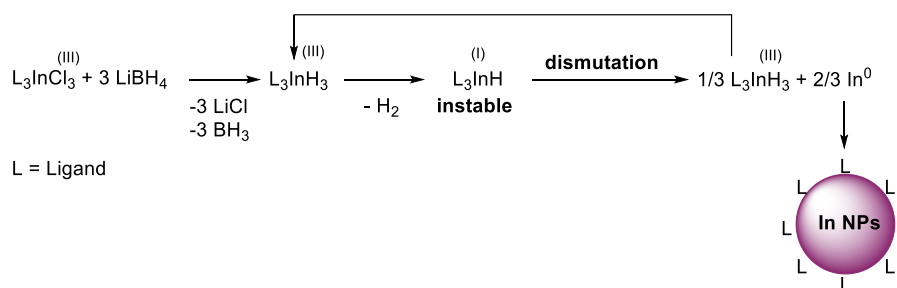


Schéma II-2 : Mécanisme de réduction proposé pour la synthèse de nanoparticules d'indium

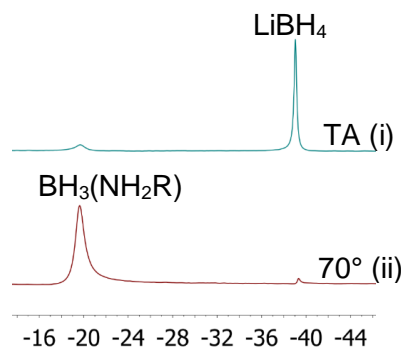


Figure II-3 : Spectre RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de la réaction de formation de nanoparticules d'indium : (i) après 15 minutes à température ambiante et (ii) après 3 minutes à 70°C

2) Problèmes de reproductibilité, influence de l'eau

Cependant, nous avons été rapidement confrontés à des problèmes pour reproduire la synthèse de Tilley. En effet, dans certains cas, nous obtenions les nanoparticules attendues, alors que dans d'autres cas, seulement de grandes particules ($> 100 \text{ nm}$, solution grise) sont produites. Après avoir fait varier tous les paramètres de la réaction, nous avons pu déterminer l'élément central de la synthèse : la quantité d'eau dans le solvant. Les différents résultats peuvent donc être expliqués par la présence importante ou non d'eau dans les différentes bouteilles de *n*-butylamine, un solvant particulièrement hygroscopique. Ainsi, en utilisant un appareil Karl Fischer, nous avons pu doser environ 400 ppm d'eau dans une bouteille « neuve » de *n*-butylamine et environ 4500 ppm dans une bouteille « ancienne ». C'est en utilisant la *n*-butylamine de la bouteille contenant 4500 ppm d'eau que la synthèse a bien fonctionné, ce qui démontre qu'une certaine quantité d'eau est absolument nécessaire à la synthèse.

Nous avons donc décidé d'étudier plus précisément l'influence de l'eau sur la formation des nanoparticules d'indium. Pour cela, nous avons séché la *n*-butylamine sur tamis moléculaires (4\AA) et titré la quantité d'eau restante avec un appareil Karl Fischer. Après séchage, il restait 120 ppm d'eau dans l'amine, ce qui, dans les conditions de la réaction, correspond à moins de 0,1 équivalent par rapport à InCl_3 . Ensuite, nous avons effectué la synthèse après l'ajout de différentes quantités d'eau et analysé le résultat visuellement et par microscopie électronique.

Sans ajout d'eau à l'amine séchée, le mélange réactionnel devient gris après 2 minutes de réaction. Après 10 minutes, la réaction est arrêtée et on observe que des morceaux d'indium métalliques se sont formés, tandis que le surnageant est gris. Avec 1 équivalent d'eau (environ 1500 ppm d'eau dans le solvant), le mélange réactionnel devient jaune après une minute à 70°C, puis s'assombrit rapidement ; après 10 minutes à 70°C, la solution est devenue grise. Avec 2 et 3 équivalents d'eau (environ 3000 et 4500 ppm d'eau), le mélange devient jaune puis s'assombrit après trois minutes à 70°C. Après 10 minutes de réaction, le mélange reste marron foncé, ce qui correspond à la couleur des nanoparticules attendues. Avec 4 équivalents d'eau, le mélange devient jaune après 10 minutes à 70°C, mais aucune nanoparticule ne peut être isolée. Avec 5 équivalents d'eau, aucun changement de couleur ne se produit, et aucune nanoparticule n'est formée. Ces résultats sont résumés dans le tableau Tableau II-1.

En microscopie électronique, on observe qu'avec 2 et 3 équivalents d'eau, on obtient essentiellement des nanoparticules monodisperses de 7 nm, alors qu'avec 0,1 à 1 équivalent d'eau, on obtient des particules beaucoup plus grandes, comme indiqué sur la Figure II-4

En conclusion, il est nécessaire d'avoir entre 2 et 3 équivalents d'eau dans le milieu réactionnel afin d'obtenir les nanoparticules d'indium désirées.

Quantité d'eau ajoutée (eq. d'InCl ₃)	Particules obtenues
< 0,1	Matériau massif + microparticules
1	Particules > 100 nm + nanoparticules
2 et 3	Nanoparticules (~7 nm)
4 et 5	Pas de particules

Tableau II-2 : influence de la quantité d'eau sur la formation des nanoparticules d'indium

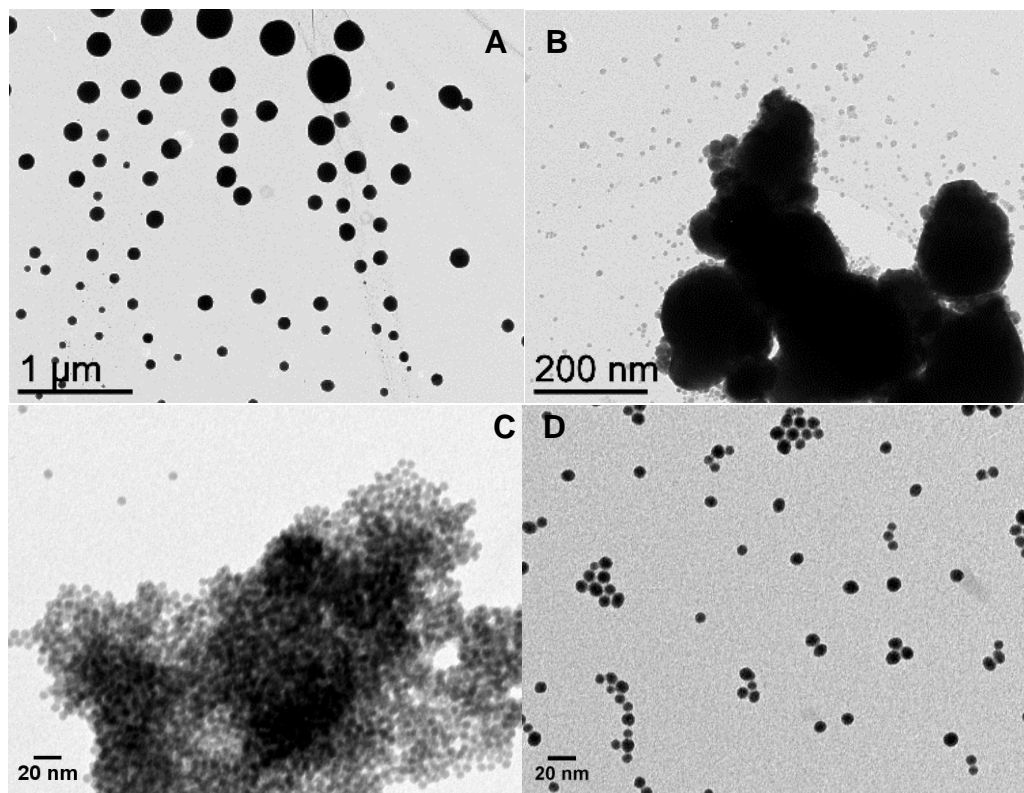


Figure II-4 : Images de MET de nanoparticules d'indium obtenues : A) Sans addition d'eau B) avec 1 eq. C) 2 eq. D) 3 eq. d'eau

3) Des nanoparticules pas si monodisperses

Connaissant la quantité d'eau appropriée, nous pouvons continuer l'étude de cette réaction. En combinant l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), nous avons observé que les nanoparticules de 7 nm reportées par Tilley *et al.* n'étaient pas le seul produit de la réaction. En effet, nous observons aussi des nanoparticules plus grandes d'environ 20 nm, auxquelles correspondent les pics fins de l'indium métallique sur le diffractogramme. Cependant, ces nanoparticules peuvent être séparées aisément des nanoparticules de 7 nm par centrifugation. Les nanoparticules de 7 nm correspondent cette fois-ci uniquement à deux signaux larges en DRX, comme indiqué sur la Figure II-5. Il apparaît que l'interprétation faite par Tilley *et al.* de leur diffractogramme est incorrecte : ils attribuent les pics fins aux nanoparticules de 7 nm (ce qui est improbable vu l'élargissement des raies de diffraction attendu pour des nanoparticules de cette taille) et ne mentionnent pas les pics larges pourtant visibles.

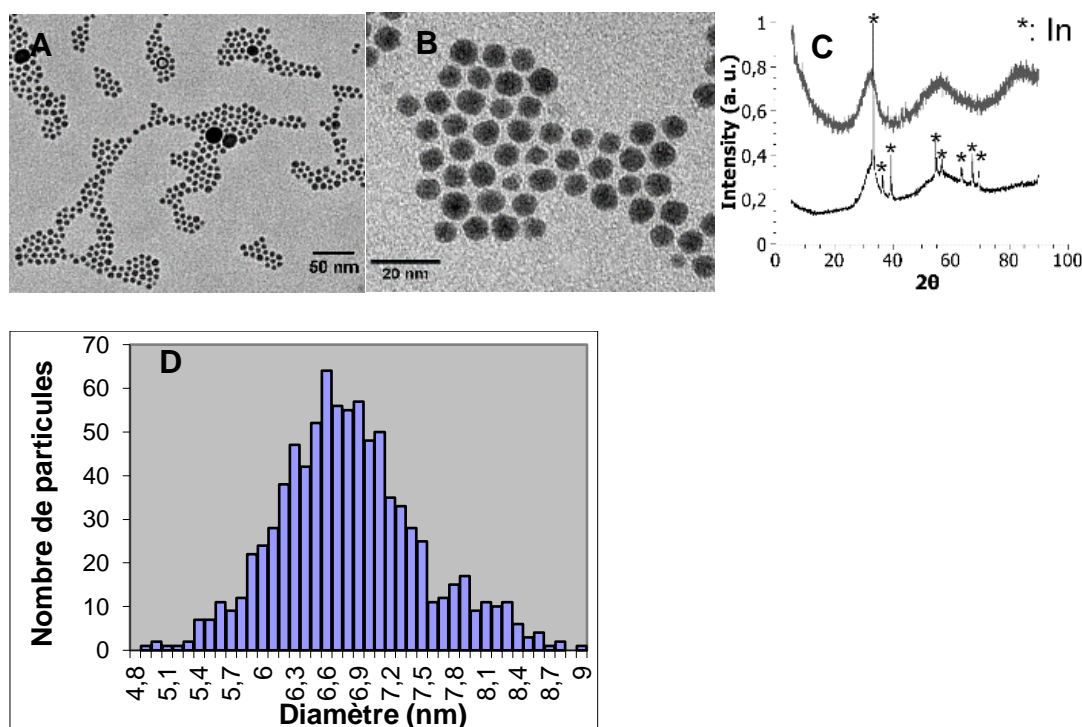


Figure II-6 : Résultat de la synthèse de nanoparticules d'indium : A) Image de MET avec les deux populations (20 nm et 7 nm) ; B) Image de MET des nanoparticules d'indium de 7 nm ; C) haut : nanoparticules de 7 nm isolées ; bas : nanoparticules de 7 et 20 nm ; D) Histogramme des diamètres des nanoparticules

L'analyse quantitative des images de MET indique que le diamètre moyen des petites nanoparticules isolées est de $6,8 \pm 0,7$ nm (870 particules analysées).

4) Rôle de l'eau : proposition mécanistique

Ces observations nous permettent d'envisager plus précisément le mécanisme de la réaction, et en particulier le rôle triple de l'eau. Premièrement, InCl_3 , en tant qu'acide de Lewis fort, va coordonner les bases de Lewis présentes dans le milieu. L'eau étant présente, nous proposons la formation d'un complexe $\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{RNH}_2)_{4-x}$ ($x = 2 - 3$) avant la réduction par LiBH_4 . Deuxièmement, elle va réagir avec LiBH_4 pour former H_2 , ce qui constitue une réaction parasite à la réduction de l'indium (III) en indium (0). Enfin, l'eau peut oxyder l'indium métallique ($E^0(\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}) = -0,99$ V). Différents régimes sont donc accessibles, en fonction des cinétiques de la substitution de l'indium (III) et de la réduction de l'eau par les borohydrures et de la quantité d'eau initiale. Ainsi, si plus de 4 équivalents d'eau sont présents, la réaction parasite de réduction de l'eau va être prédominante et rapidement consommer les borohydrures nécessaires pour la formation de l'indium (0). A l'opposé, si moins de deux équivalents d'eau sont présents, la substitution par les hydrures devient efficace et la réduction de l'indium (III) est rapide. Sans ligand stabilisant efficace pour l'indium (0) et/ou sans réaction à la surface pour arrêter la croissance des particules, celles-ci vont croître rapidement jusqu'à former de l'indium bulk. Entre ces deux extrêmes, il y a une compétition entre le processus de réduction désiré menant à la formation des nanoparticules d'indium, la croissance des nanoparticules et leur oxydation par l'eau.

Les expériences avec 2 et 3 équivalents d'eau montrent que la cinétique est telle qu'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'indium se forme, limitant la croissance des nanoparticules, comme illustré sur le Schéma II-3. Certaines nanoparticules ne sont cependant pas oxydées et la croissance n'est pas empêchée, expliquant ainsi la présence des quelques nanoparticules de 20 nm.

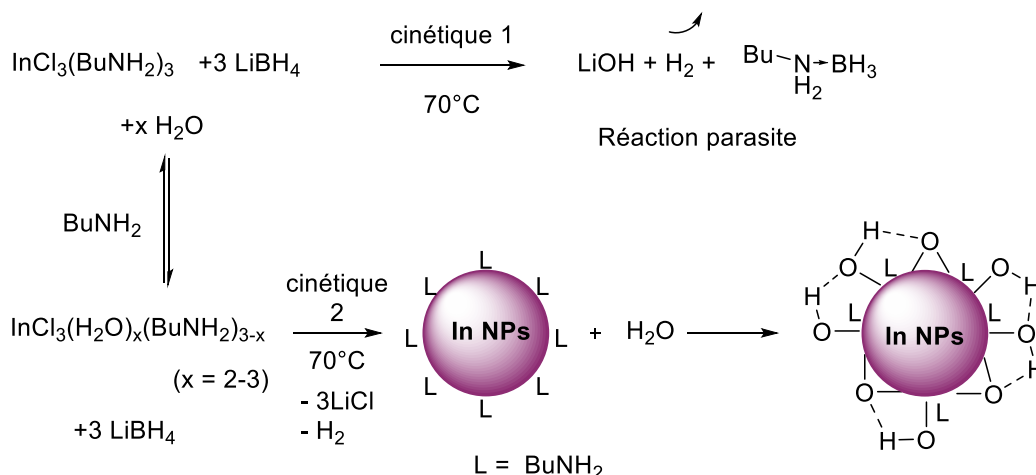


Schéma II-3 : Rôle de l'eau dans la synthèse des nanoparticules d'indium de 7 nm

Le rôle de l'eau dans la formation de certaines nanoparticules a déjà été étudiée, et des changements de morphologie ou de dispersité en tailles ont été observés.^[15-18] Ainsi, Zhrebetsky *et al.* montrent que, dans une synthèse classique de quantum dots de PbS, le précurseur de plomb, PbO, réagit avec l'acide oléique pour former un oléate de plomb et de l'eau. Cette eau est à l'origine de la présence de groupes hydroxyl à la surface des nanoparticules ; sans eau, les nanoparticules de PbS ont des formes différentes et une dispersité en tailles plus grande.^[15] Dans le cas de quantum dots d'InP synthétisés à partir de carboxylates d'indium, de P(TMS)₃ et d'acides carboxyliques, une réaction parasite est à l'origine de la formation d'eau.^[16] Cette eau inhibe la croissance des nanoparticules en oxydant leur surface (formation d'une couche de phosphate d'indium). Une telle couche d'oxyde a cependant des effets bénéfiques pour les propriétés de luminescences des quantum dots : largeur à mi-hauteur plus fine, meilleur rendement quantique.^[19] Enfin, la quantité d'eau dans des précurseurs de cadmium permet de contrôler les dimensions de nanoplaquettes de CdSe.^[18]

Dans notre cas, le rôle de l'eau est particulièrement déterminant. La formation de la couche d'oxyde/hydroxyde est confirmée par d'autres expériences (*vide infra*) et par la spectroscopie infrarouge. En effet, dans le spectre FTIR des nanoparticules isolées, on observe des résonances larges vers 3400 cm⁻¹ pouvant correspondre à la liaison O-H (élongation), des résonances à 2950 cm⁻¹ pouvant correspondre aux liaisons C-H de l'oléylamine et à 1645 cm⁻¹ pouvant correspondre aux liaisons N-H (torsion). Ce spectre IR est tout à fait cohérent avec le spectre de nanoparticules oxydées en surface et stabilisées par l'oléylamine.

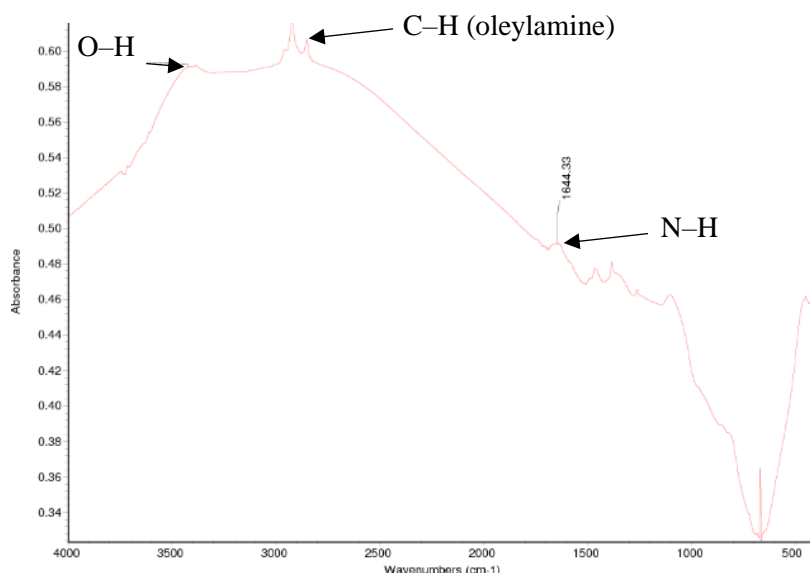


Figure II-7 : Spectre infrarouge des nanoparticules d'indium

Enfin, White *et al.* ont récemment utilisé des nanoparticules d'indium synthétisées de la même manière pour des applications électrochimiques.^[20] Ils ont par ailleurs analysé ces nanoparticules par MET haute résolution et spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). Ils montrent que les nanoparticules ont un cœur cristallin d'indium et une couche d'oxyde, ce qui est en tous points cohérent avec nos observations.

Disposant d'une méthode fiable de synthèse de nanoparticules d'indium 7 nm, nous avons étudié leur réactivité vis-à-vis de P_4 , en vue de former des nanoparticules d'InP.

III) Réaction avec P_4

1) Réaction avec P_4 sans isolation des nanoparticules

Dans un premier temps, le P_4 a été directement ajouté aux nanoparticules d'indium non isolées. Cependant, au lieu de la réaction attendue, après chauffage à 70°C pendant trois heures, on observe en RMN du phosphore, la disparition de la résonance du P_4 (-524 ppm) et l'apparition d'une nouvelle résonance à -244 ppm, correspondant à la phosphine PH_3 (Figure III-1). Cette réactivité inattendue et nouvelle nous a conduits à étudier plus généralement la réactivité de P_4 avec les borohydrures.^[21] Une partie de ces travaux seront présentés dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

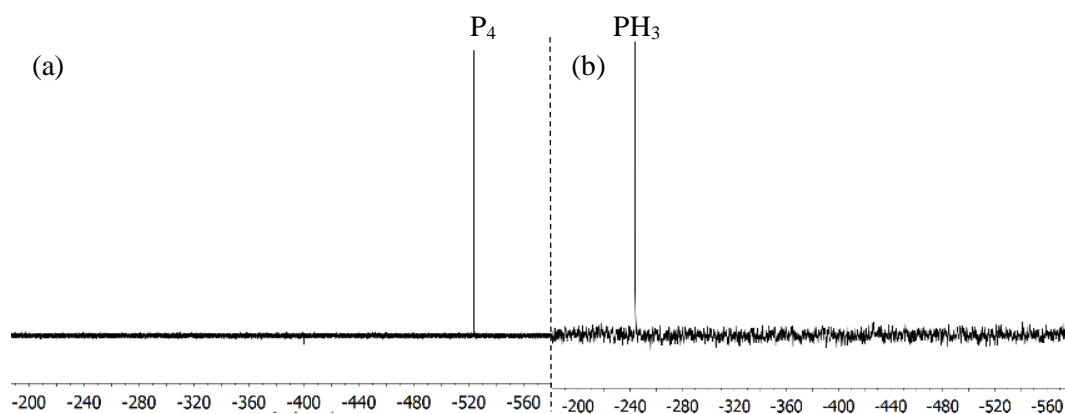


Figure III-1 : spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre les nanoparticules non isolées et P_4 . (a) spectre initial, (b) après 3h à 70°C

2) Réaction avec P_4 après isolation des nanoparticules

a. Réaction sans additif

Afin d'éviter la réaction parasite qui vient d'être présentée, les nanoparticules sont précipitées en ajoutant de l'éthanol sec et dégazé à la réaction. Les nanoparticules d'indium précipitent et le surnageant est retiré. A ce stade, on ne sépare pas les nanoparticules de 7 et 20 nm. Nous étudions donc la réaction de ces nanoparticules à différentes températures.

Jusqu'à 80°C , on n'observe pas de réaction avec P_4 par RMN du phosphore en solution (pas de diminution de l'intensité de la résonance de P_4).

Après deux heures à 130°C , tout le P_4 a été consommé. En diffraction des rayons X, on observe uniquement la phase InP mais les nanoparticules ont changé de forme (Figure III-2). On observe en effet une coalescence partielle des nanoparticules. Ce phénomène est probablement dû à la faible température de fusion de l'indium, 157°C . Une étude physique du point de fusion de l'indium dans une matrice de silice avec des pores de taille nanométrique a d'ailleurs montré que cette température était d'environ 105°C pour des pores 6 nm.^[22] Il n'est donc pas surprenant d'observer ces phénomènes de frittage pour une réaction à 130°C .

Le diffractogramme est également cohérent avec la présence de nanoparticules d'InP polydisperses : la base des pics est large, correspondant à de petits domaines cristallins, mais ils sont également pointus, ce qui correspond à des domaines cristallins plus grands

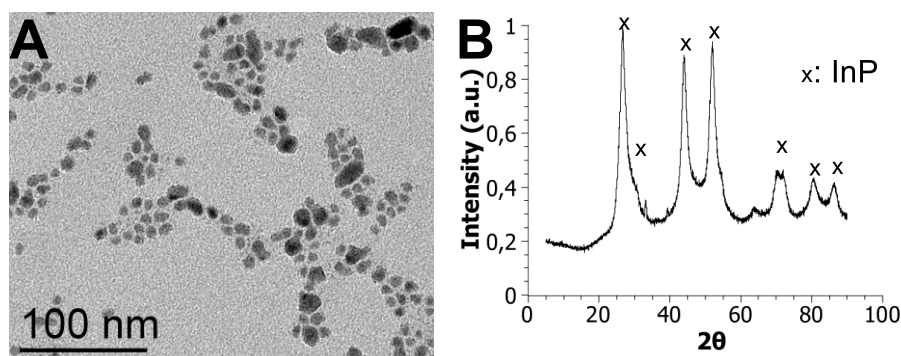


Figure III-2 : Nanoparticules d'InP après réaction avec P_4 pendant deux heures à 130°C : A) Image de MET ; B) Diffractogramme de rayons X sur poudre

Lorsque la réaction avec P_4 est effectuée à 90°C, on n'observe pas de modification morphologique importante des nanoparticules : il y a toujours des nanoparticules de 7 et 20 nm environ. En RMN du phosphore, on observe qu'environ un tiers du P_4 initial est consommé. En revanche, on observe un mélange de phases cristallines en diffraction des rayons X, comme indiqué sur la Figure III-3B.

- Les différentes phases observées correspondent :
- Aux nanoparticules initiales de 7 nm (pics larges)
- La phase InP (taille de cristallites donnée par la formule de Scherrer : 19 nm)
- La phase In (taille de cristallites : 25 nm).

Cette expérience indique que les nanoparticules de 7 nm n'ont pas réagi avec P_4 et que les nanoparticules plus grandes ne se sont pas complètement transformées en InP. Cette dernière observation est cohérente avec les résultats obtenus précédemment par Sophie Carencio.^[1]

Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué une cartographie EDX (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) des nanoparticules. Cette analyse, présentée sur la Figure III-3A montre que l'indium est bien présent sur toutes les particules, et que le phosphore se trouve principalement dans les grandes particules. Les résultats quantitatifs sont présentés dans la partie expérimentale. Si les petites particules contiennent une quantité limitée de phosphore (quelques pourcents en termes atomiques), celui-ci est présent à la surface des petites particules, comme le montre le balayage EDX linéaire (Figure III-3C).

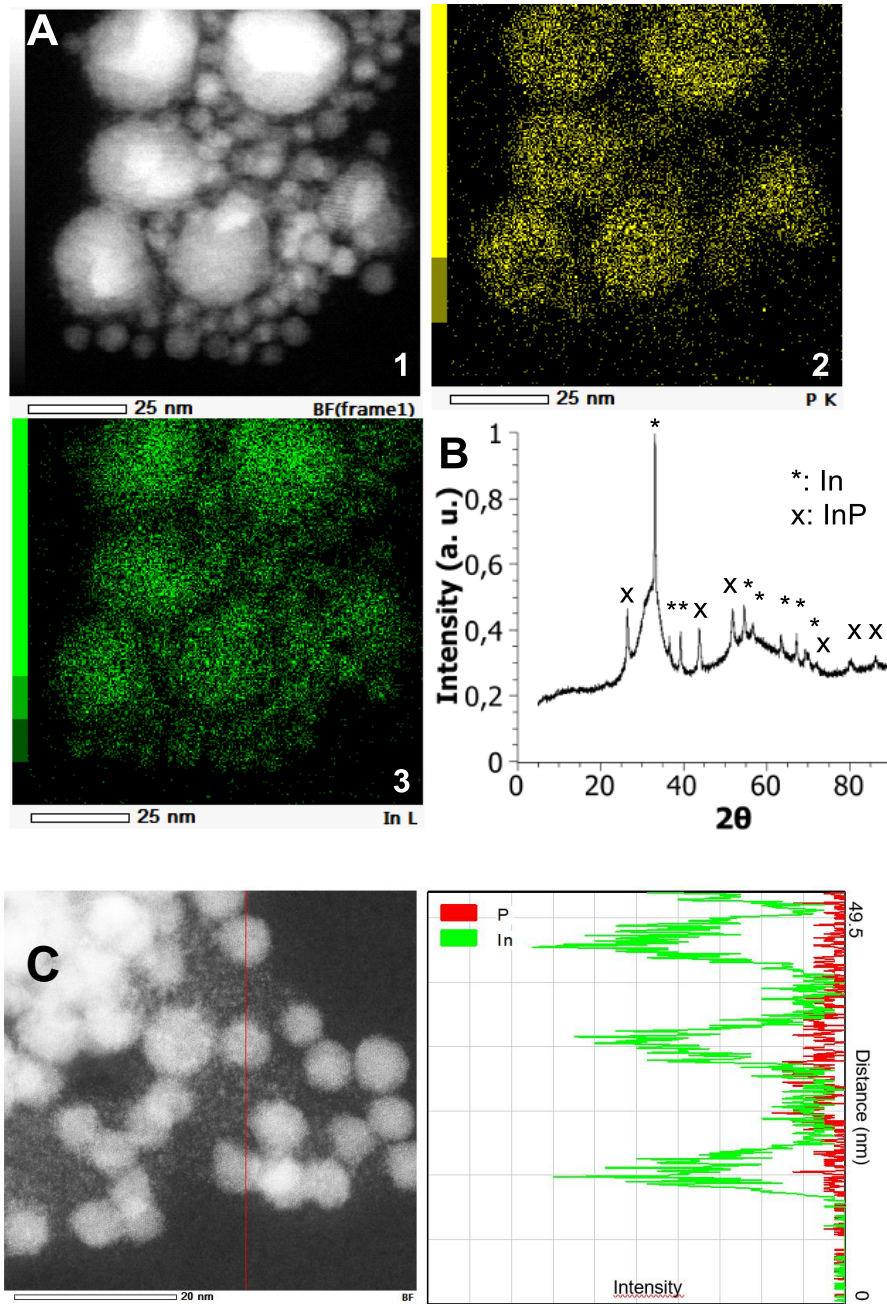


Figure III-3 : Nanoparticules après réaction avec P_4 à 90°C pendant 2 heures. (A) 1 : Image de MET du mélange de nanoparticules de 20 nm et 7 nm ; 2 : cartographie des atomes de phosphore ; 3 : cartographie de l'indium. (B) DRX sur poudre de l'échantillon. (C) Balayage EDX linéaire

Ce résultat peut sembler surprenant de prime abord. En effet, la première étude sur les nanoparticules d'indium et le P_4 indiquait que les petites nanoparticules réagissaient à basse température, ce qui n'était pas le cas des grandes.^[1] Cependant, le mécanisme de réaction de P_4 avec les nanoparticules métalliques implique une réaction avec la surface de la nanoparticule, suivie de la diffusion des atomes de phosphore et de la cristallisation de la phase de phosphure métallique. Ainsi, les nanoparticules de 7 nm étant oxydées en surface, elles sont peu réactives avec le P_4 , tandis que les plus grandes ne sont pas

oxydées et réagissent plus facilement avec P_4 . La protection par la couche d'oxyde n'est cependant que partielle, car à 130°C, la réaction fonctionne, au prix de phénomènes de coalescence.

b. Réaction avec des silanes

A ce stade le résultat est mitigé : nous ne sommes pas parvenus à transformer les nanoparticules d'indium de 7 nm en InP, à cause de la couche d'oxyde passivante. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, ce type de passivation est bien connu et généralement résolu par traitement thermique des nanoparticules sous H_2 .^[23] Cette approche semble cependant difficilement applicable aux nanoparticules d'indium qui coalescent à basse température.

Nous avons donc essayé de fonctionnaliser cette couche d'oxyde afin de rendre les nanoparticules plus réactives avec P_4 . Pour cela, nous avons cherché des réactifs oxophiles à même de réagir avec des fonctions In-O-In ou In-OH. Nous avons donc testé deux catégories de composés, les organosilanes et les organoboranes, dont l'oxophilie a été exploitée dans de nombreuses réactions chimiques, par exemple en synthèse organique ou en réduction du CO_2 .^[24-26]

Après synthèse et isolation des nanoparticules d'indium de 7 nm, nous avons testé la réactivité des nanoparticules avec le phénylsilane ($PhSiH_3$) et l'octylsilane ($OctSiH_3$). Après chauffage des nanoparticules en présence d'un équivalent de $PhSiH_3$ ou d' $OctSiH_3$ à 120°C pendant 12 heures, on observe la précipitation d'indium métallique, tandis que le surnageant est devenu transparent. Une réaction témoin, sans silane, a été effectuée : dans les mêmes conditions (120°C, 12 h), la solution colloïdale devient grise, sans précipitation d'indium massif ; la solution grise correspond à des nanoparticules d'indium de taille supérieure à 100 nm.^[7] Ces expériences montrent que les silanes $PhSiH_3$ et $OctSiH_3$ activent et déstabilisent la surface des nanoparticules d'indium, et sont donc de bons candidats pour l'application recherchée. Par ailleurs, aucune réaction entre ces silanes et le P_4 n'a pu être détectée par RMN, ce qui démontre que ces réactifs sont compatibles. Nous avons donc étudié la réaction entre les nanoparticules d'indium et le P_4 à 90°C avec différentes quantités d' $OctSiH_3$.

En utilisant 0,2 et 0,6 équivalent d' $OctSiH_3$, sur les clichés de MET, on observe deux types de nanoparticules : des nanoparticules contrastées, ressemblant aux nanoparticules d'In initiales, et des nanoparticules moins contrastées et qui ont tendance à s'agglomérer (Figure III-4A,B). En utilisant 7 équivalents d' $OctSiH_3$, des phénomènes de coalescence importants sont observés si bien que la morphologie et la taille des nanoparticules sont modifiées de manière importante (Figure III-4C). Finalement, avec 1 équivalent d' $OctSiH_3$, on obtient des nanoparticules agrégées et peu contrastées (Figure III-4D). L'addition post-synthétique d'acide oléique permet d'obtenir cependant une meilleure dispersion sur la grille de MET, comme indiqué sur la Figure III-5A. Cette dernière image de MET montre que les nanoparticules ont légèrement changé de forme (elles ne sont plus complètement sphériques), mais sont restées plutôt monodisperses (écart type de 15 % vs 11% initialement). La

diffraction des rayons X sur poudre confirme que la seule phase observée est l'InP, démontrant ainsi les nanoparticules d'indium ont bien été transformées en InP.

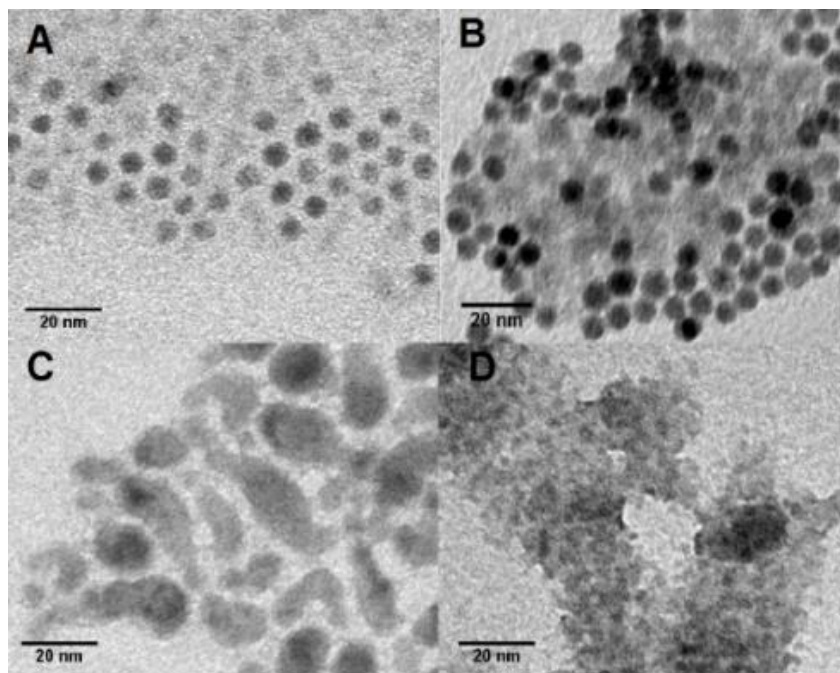


Figure III-4 : nanoparticules après réaction avec P_4 et l'octylsilane à 90°C pendant 2 h avec: (A) 0.2 eq, (B) 0.6 eq. (C) 7 eq. (D) 1 eq. octylsilane. Echelle : 20 nm.

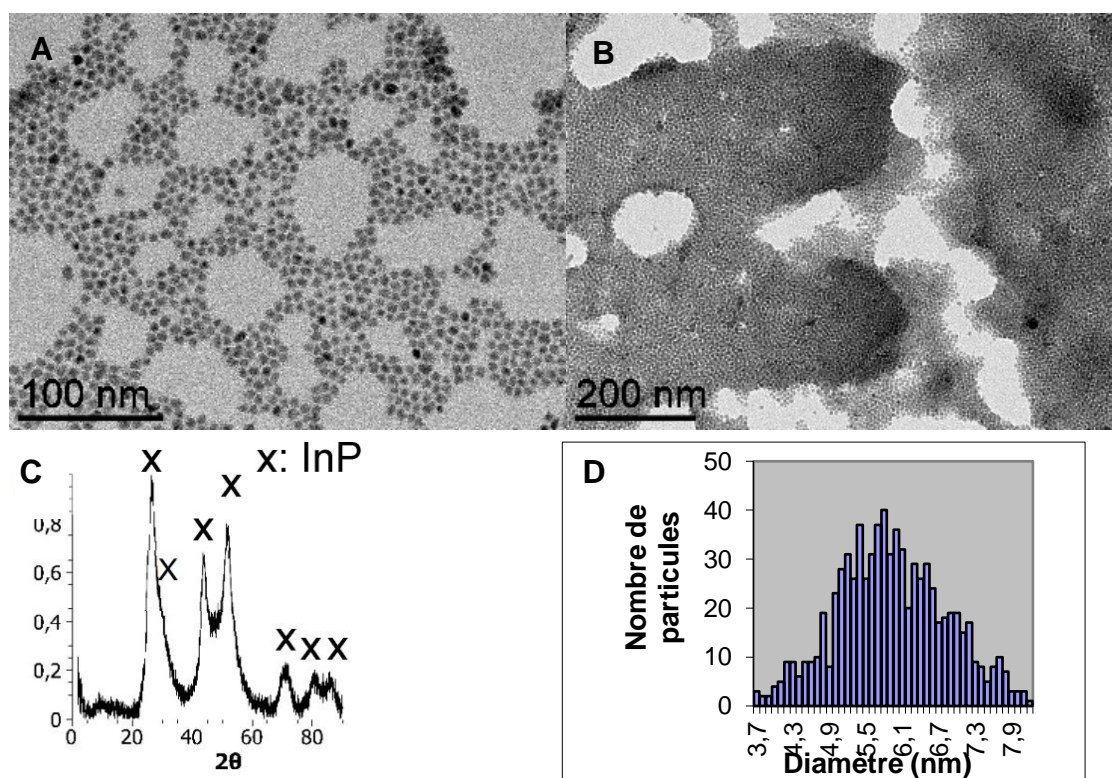


Figure III-5 : (A),(B) Images de MET des nanoparticules après réaction avec P_4 et 1 eq. d'octylsilane après addition post-synthétique d'acide oléique (C) DRX de l'échantillon de poudre correspondant (D) Histogramme de tailles des nanoparticules

D'autres silanes et borane ont été étudiés : tandis que le borabicyclo(3.3.1)nonane (9-BBN) or triethylsilane (Et_3SiH) ne permettent pas d'activer efficacement la surface, le Phénylsilane (PhSiH_3) a permis d'obtenir des résultats similaires de l' OctSiH_3 . Cependant, une précipitation rapide des nanoparticules est observée, probablement à cause de la mauvaise stabilisation stérique conférée par les groupements phényles.

D'un point de vue mécanisme chimique, nous proposons que, à 90°C , l' OctSiH_3 réagisse avec les liaisons O-H ou O-In de surface pour former des liaisons Si-O et libérant du dihydrogène, ce qui permet la réaction avec P_4 (Schéma III-1).

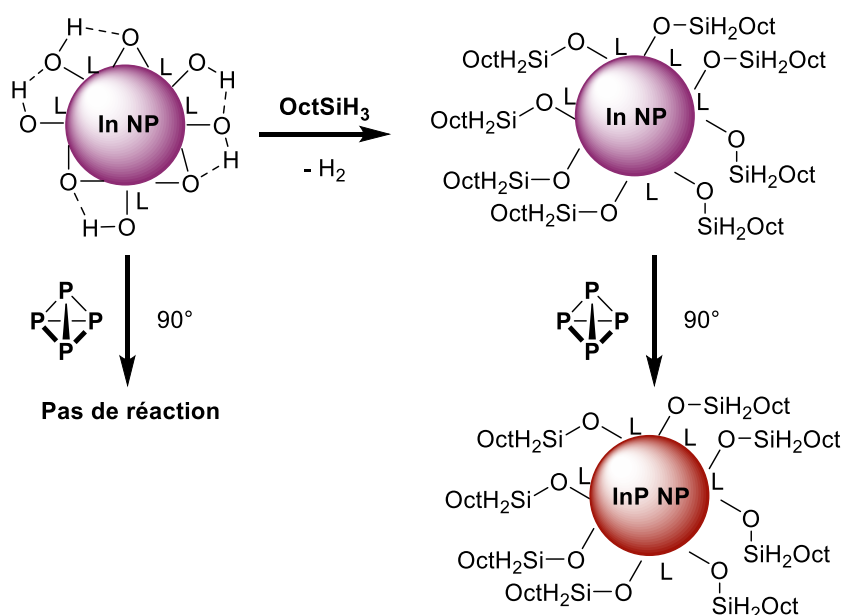


Schéma III-1 : Mécanisme proposé de l'activation de la surface par l'octylsilane

Enfin, l'analyse quantitative des clichés de MET indique une taille des nanoparticules de $5,9 \pm 0,9$ nm (763 particules analysées). Cependant, les nanoparticules n'étant plus complètement sphériques, le résultat n'est pas vraiment fiable ; il est en effet difficile d'expliquer une telle réduction du volume des nanoparticules. On peut cependant conclure que la dispersité en tailles des nanoparticules reste relativement réduite (15%), bien que supérieure à celle des nanoparticules d'InP synthétisées par d'autres voies.

IV) Conclusion et perspectives

La formation de nanoparticules d'indium par réduction de trichlorure d'indium nécessite une quantité bien précise d'eau afin d'oxyder la surface et de limiter la croissance. Il s'agit du premier exemple de synthèse de nanoparticules de métal dont la formation est entièrement contrôlée par la quantité d'eau présente dans le milieu. La couche passivante d'oxyde empêche cependant la réaction avec P_4 . Cette difficulté peut être résolue en activant la surface en utilisant un organosilane, qui déstabilise la surface et permet la diffusion du phosphore à l'intérieur des nanoparticules d'indium, formant ainsi des nanoparticules d'InP.

L'étude du mécanisme précis de l'activation de la surface de ces nanoparticules d'indium par les organosilanes est une perspective envisageable dans un futur proche : la RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy), la RMN du solide devraient pouvoir apporter des informations importantes quant à l'interaction entre la surface des nanoparticules d'indium et les silanes.

En ce qui concerne la synthèse des nanoparticules d'indium à proprement parlé, une étude systématique de la quantité de réducteur ($LiBH_4$) pourrait également permettre d'obtenir un véritable contrôle de tailles. Egalement, l'utilisation d'autres réducteurs tels que le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) ou le superhydrure ($LiBEt_3H$), utilisés en combinaison avec $LiBH_4$ pourrait également de synthétiser des nanoparticules de tailles différentes.

Afin de rendre cette méthodologie compétitive, il serait d'autre part nécessaire de pouvoir synthétiser des nanoparticules d'indium et d'InP d'environ 4-5 nm. En effet, pour des monocristaux de cette taille, le confinement quantique est important et on observe des longueurs d'onde d'émission dans le visible. Aucune des méthodologies actuelles ne permettant un tel contrôle, de nouveaux précurseurs et/ou ligands doivent être envisagés. Une possibilité serait par exemple de faire réagir des complexes stables d'hydrure d'indium avec le phosphore blanc, ou d'utiliser de nouveaux ligands pour l'indium tels que les carbènes N-hétérocycliques (NHC) ou des alkylaminocarbènes (CAAC), comme indiqué sur le Schéma IV-1.

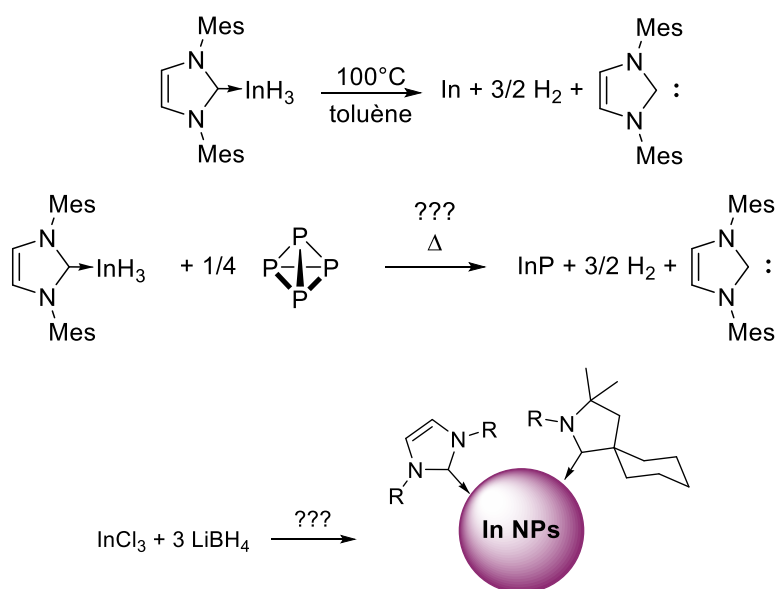


Schéma IV-1 : proposition de nouvelles synthèses de nanoparticules d'indium

V) Bibliographie – Chapitre 1

- [1] S. Carenco, M. Demange, J. Shi, C. Boissière, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5578.
- [2] S. Carenco, Une Nouvelle Voie Pour La Synthèse de Nanoparticules de Phosphures de Métaux À Partir Du Phosphore Blanc ; Applications En Catalyse et Pour Les Batteries Au Lithium, **2011**.
- [3] M. Demange, Réactivité de Complexes de Métaux Riches : Activation de Petites Molécules, Synthèse de Nanoparticules et Catalyse de Couplage Croisé, **2011**.
- [4] E. Hammarberg, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 771.
- [5] K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M. C. Fromen, M. J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, 40, 2983.
- [6] T. H. Lim, B. Ingham, K. H. Kamarudin, P. G. Etchegoin, R. D. Tilley, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3854.
- [7] C. Kind, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4982.
- [8] M. He, L. Protesescu, R. Caputo, F. Krumeich, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 635.
- [9] S. H. Whitlow, E. J. Gabe, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2534.
- [10] T. Jarv, J. T. Bulmer, D. E. Irish, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 649.
- [11] S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Cryst.* **1984**, 1329.
- [12] S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron* **1997**, 16, 2183.
- [13] D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *Chem. Commun. (Camb)*. **1998**, 869.
- [14] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, 19, 4852.
- [15] D. Zhrebetsky, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Alivisatos, L.-W. Wang, *Science* **2014**, 344, 1380.
- [16] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18147.
- [17] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, 40, 448.
- [18] G. H. V. Bertrand, A. Polovitsyn, S. Christodoulou, A. Hossain Khan, I. Moreels, *Chem. Commun.* **2016**, 10.1039/C6CC05705E.
- [19] P. Ramasamy, B. Kim, M.-S. Lee, J.-S. Lee, *Nanoscale* **2016**, DOI: 10.1039/c6nr04713k.
- [20] J. L. White, A. B. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, H410.
- [21] K. X. Bhattacharyya, S. Dreyfuss, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5179.
- [22] K. M. Unruh, T. E. Huber, C. A. Huber, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 9021.
- [23] M. Argyle, C. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, 5, 145.
- [24] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48, 3322.
- [25] D. J. Trader, E. E. Carlson, *Mol. Biosyst.* **2012**, 8, 2484.
- [26] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 187.

Chapitre 2 : Chimie moléculaire du phosphore blanc

Chapitre 2 : Chimie moléculaire du phosphore blanc

I) Introduction : réactivité de P₄ avec des molécules organiques

1) Avec des nucléophiles forts

Depuis les années 1960, différents groupes ont essayé de fonctionnaliser P₄ avec des petites molécules. Ainsi, en 1963, Semsel *et al.* rapportent la réaction de P₄ avec des composés organolithiés et des Grignard (Schéma I-1).^[1] Ce type de réactions est caractérisé par des rendements faibles et la formation de différents produits après hydrolyse (RPH₂, R₂PH, R₃P). Par conséquent, d'autres réactifs doivent être utilisés afin de fonctionnaliser sélectivement P₄.

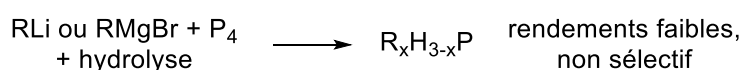


Schéma I-1 : Réaction de P₄ avec des organolithiens et des Grignard par Semsel *et al.*

2) Approches récentes : carbènes et paires de Lewis frustrées

Nettement plus récemment, Bertrand *et al.* ont fait réagir P₄ avec leurs alkylaminocarbènes, qui sont des espèces neutres, à la fois électrophiles et nucléophiles.^[2] Cette fois-ci, la réaction est contrôlée et deux isomères sont obtenus, comme indiqué sur le Schéma I-2.

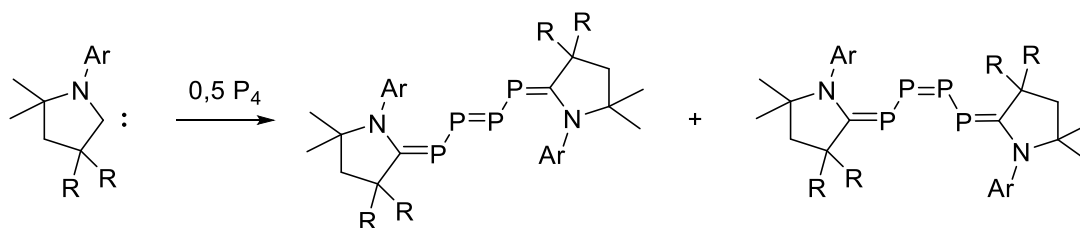


Schéma I-2 : Réaction entre P₄ et les alkylaminocarbènes de Bertrand *et al.*^[2]

En 2014, Lammertsma *et al.* ont développé une méthodologie de fonctionnalisation de P₄ basé sur l'utilisation conjointe d'un nucléophile encombré et d'un acide de Lewis, qui forment une paire de Lewis frustrée.^[3-5] Ainsi, en faisant réagir le Mes*Li (base de Lewis), et le tris(pentafluorophényl)borane ou le triphénylborane (acides de Lewis) avec P₄, ils obtiennent sélectivement le produit Mes*-P₄-BR₃Li (Schéma I-3). La présence du borane permet de stabiliser le fragment nucléophile Mes*-P₄⁻ qui, seul, réagirait avec P₄ pour former des polyphosphures. Ces résultats indiquent donc qu'il est possible de fonctionnaliser la première liaison P-P de P₄ ; cela nécessite cependant l'utilisation de réactifs particulièrement encombrés.

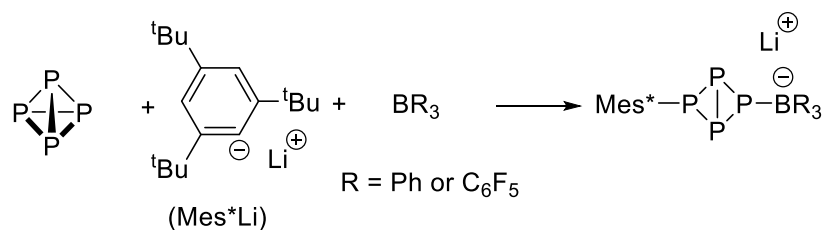


Schéma I-3 : Réaction entre P₄, un BPh₃ ou B(C₆F₅)₃ et Mes*Li par Lammertsma *et al.*^[3,4]

Très récemment, les mêmes auteurs ont testé la réactivité du composé Mes*-P₄-BR₃Li avec un sel d'imidazolium et le phenylisocyanate. Ils ont observé la formation de fragments P₁ et P₃, comme indiqué sur la Figure I-1. Le fragment P₃ peut être piégé par le 1,3-cyclohexadiène via une réaction de Diels-Alder. Ces résultats constituent donc une étape de plus vers la fragmentation contrôlée et la fonctionnalisation de P₄.

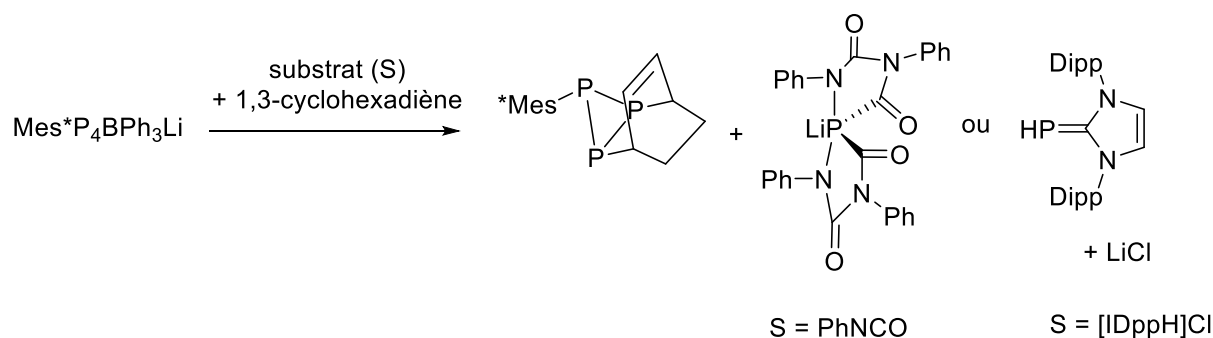


Figure I-1 : Fragmentation de Mes*-P₄-BR₃Li. Illustration de Lammertsma *et al.*^[6]

3) Objectifs

Comme le montrent les derniers exemples présentés, une tendance actuelle pour la fonctionnalisation de P₄ avec des molécules organiques est l'utilisation de réactifs encombrés. D'autre part, les produits formés ont un intérêt synthétique limité. Par conséquent, nous avons voulu essayer de fonctionnaliser P₄ en utilisant des réactifs simples afin de former des produits organophosphorés potentiellement utiles pour d'autres réactions.

II) Réactivité avec les borohydrures

1) Rappel

La première réactivité moléculaire de P_4 que nous avons étudiée est celle entre P_4 et le borohydrure de lithium $LiBH_4$. En effet, comme indiqué au chapitre 1, lorsque les nanoparticules d'indium, préparées par réduction d' $InCl_3$ avec $LiBH_4$ dans la *n*-butylamine, étaient mises à réagir directement avec P_4 à $70^\circ C$, après trois heures, tout le P_4 avait été consommé et le seul produit moléculaire observé était la phosphine PH_3 , comme indiqué sur la Figure II-1. La diminution du rapport signal sur bruit entre le spectre initial et après chauffage indique qu'une partie des produits de la réaction ne sont pas visibles en RMN du phosphore. Ceci est indicatif de la présence d'espèces oligomériques phosphorées, les polyphosphures.^[7,8] En effet, du fait des nombreux couplages entre les différents atomes de phosphore, leur signal devient indétectable par RMN du phosphore en solution. D'autre part, comme indiqué dans le chapitre 1, une partie du phosphore est incorporé dans les nanoparticules et n'est donc plus visible en RMN.

Cette formation de phosphine PH_3 était tout à fait inattendue. En effet, la synthèse industrielle, de PH_3 repose sur l'hydrolyse basique de P_4 avec la potasse ou la soude, qui produit, outre PH_3 , l'hypophosphite de potassium/sodium, comme indiqué sur le Schéma II-1.^g

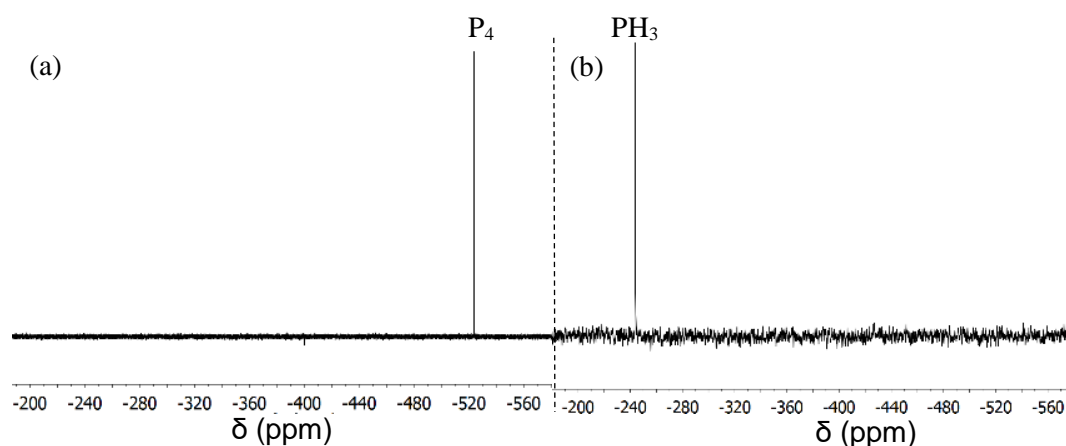


Figure II-1 : Spectres RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la réaction entre les nanoparticules non isolées et P_4 . (a) spectre initial, (b) après 3h à $70^\circ C$

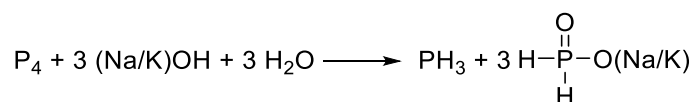


Schéma II-1 : hydrolyse basique de P_4 , synthèse industrielle de PH_3

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette réactivité. Par exemple, des hydrures d'indium, présents en solution ou à la surface des nanoparticules pourraient être à l'origine de cette formation de

^g Shriver, Atkins. Inorganic Chemistry, Fifth Edition. W. H. Freeman and Company, New York; 2010; p. 379.

PH_3 et de polyphosphures. Une autre possibilité serait la réaction entre du borohydrure de lithium résiduel et P_4 . Comme indiqué dans le chapitre 1, la quantité de borohydrure de lithium est presque nulle avant même la fin de la réaction de formation des nanoparticules d'indium. Nous avons donc supposé que cette formation de PH_3 était due à la présence d'hydrures d'indium. A noter que la réactivité de P_4 avec des hydrures métalliques a déjà été étudiée par les groupes de Peruzzini et Chirik, comme indiqué sur le Schéma II-2.^[9-11] En faisant réagir P_4 avec des hydrures de rhodium, Peruzzini *et al.* obtiennent la formation d'une molécule de PH_3 par complexe de rhodium et par molécule de P_4 ; les trois atomes de phosphore restant coordinent alors le rhodium.^[9] Dans le deuxième cas,^[10] l'hydruure est transféré du rhodium à un atome de phosphore et les quatre atomes restent dans la sphère de coordination du rhodium. Enfin, Chirik *et al.* transfèrent également les hydrures d'un complexe de zirconium au P_4 et obtiennent un complexe dimérique. Ces exemples montrent que le transfert d'hydrures métalliques à P_4 n'est pas aisé : dans le meilleur des cas, une quantité sub-stœchiométrique de PH_3 est obtenue par rapport au rhodium.

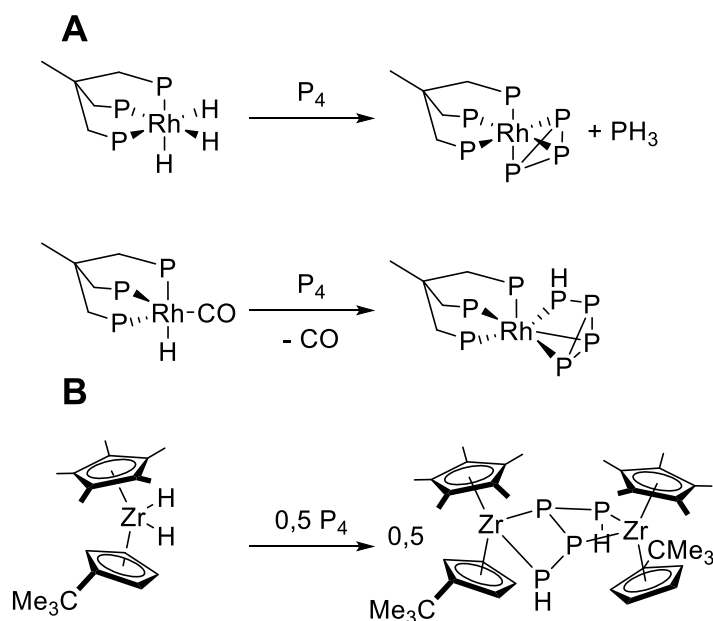


Schéma II-2 : Réaction entre les hydrures métalliques et P_4 ; (A) Travaux de Peruzzini *et al.*^[9,10] ; (B) Travaux de Chirik *et al.*^[11]

Nous avons donc décidé d'étudier le transfert au P_4 d'hydrures simples et facilement accessibles, tels que les borohydrures, afin de former des liaisons P-H si possible de manière plus efficace qu'avec les métaux de transition.

2) Réaction entre P₄ et LiBH₄ dans la *n*-butylamine

Nous avons commencé par étudier des conditions proches de celles de la synthèse des nanoparticules d'indium, en remplaçant InCl₃ par 0,25 P₄. Nous avons donc fait réagir P₄ avec 12 équivalents de LiBH₄ dans la *n*-butylamine, comme indiqué sur le Schéma II-3. Rapidement, nous avons observé, à température ambiante, la formation d'un produit unique, HP₄Li. Ce produit, déjà synthétisé par le groupe de Baudler dans les années 1980 est particulièrement instable et se dégrade en quelques heures à température ambiante.^[7,12] Dans notre cas, après 30 minutes à température ambiante, nous avons observé la formation d'HP₄Li avec un rendement RMN d'environ 74 %. Dans le cas de Baudler *et al.*, il avait été obtenu HP₄(Na/K) par réduction avec les naphthalénures correspondants.^[7] S'ils sont parvenus à isoler le produit en solution, ils n'en ont obtenu qu'environ 2 %.

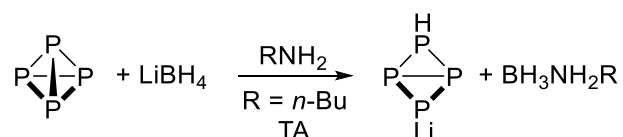


Schéma II-3 : Réaction de P₄ avec LiBH₄ dans la *n*-butylamine

L'excès de LiBH₄ utilisé est nécessaire pour obtenir une quantité importante de HP₄Li. En effet, si P₄ est électrophile, HP₄Li est un nucléophile. Par conséquent, s'il l'on ne forme pas rapidement une quantité importante d'HP₄Li, ce dernier réagit avec P₄ pour former des polyphosphures. A noter que la réaction similaire avec NaBH₄ permet d'obtenir HP₄Na. Enfin, une expérience similaire a été effectuée avec NaBD₄ ; cependant, le produit obtenu fut également HP₄Na, probablement à cause d'un échange rapide deutérium-hydrogène avec le solvant (*n*-butylamine, voir Schéma II-4).

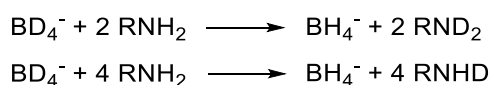


Schéma II-4 : Echanges deutérium-hydrogène possibles entre BD₄⁻ et la *n*-butylamine (solvant de la réaction)

L'isolation et/ou la cristallisation de HP₄(Li/Na) n'a malheureusement pas été possible pour plusieurs raisons. Premièrement la réaction nécessite un excès de LiBH₄, qui n'est pas facilement séparable. De plus il est apparu qu'à basse température (0°C et moins), nous n'avons pas observé la formation de HP₄Li ; il est donc nécessaire de travailler à température ambiante ce qui ne permet pas d'éviter la dégradation du produit.

D'autre part, on remarque que, malgré l'excès de borohydrure de lithium, on n'arrive qu'à obtenir l'addition contrôlée d'un seul hydrure par molécule de P₄. Enfin, si le mélange est chauffé à 70°C, on obtient des traces de PH₃ ; il apparaît alors que les produits majoritaires sont les polyphosphures.

On remarque également que l'équivalent de BH₃ formé ne se coordine pas à HP₄⁻ à cause de l'excès de *n*-butylamine qui favorise la formation de l'adduit amine borane BH₃-NH₂R. Cela ne permet donc

malheureusement pas d'obtenir une stabilisation similaire à celle obtenue par Lammertsma *et al.* présentée précédemment.^[3,6]

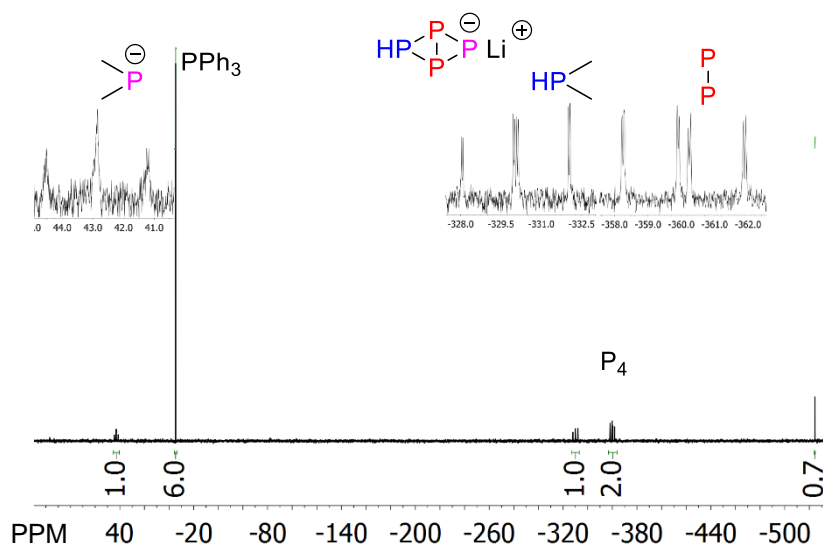


Figure II-2 : Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre P_4 et 12 équivalents de LiBH_4 dans la *n*-butylamine après 30 min à température ambiante. PPh_3 est utilisée comme un standard interne (ratio initial : $[\text{PPh}_3]_0/[\text{P}_4]_0 = 4,6$)

3) Réaction entre P_4 et LiBH_4 dans l'éthanol et le THF

Nous avons également fait réagir P_4 et LiBH_4 dans d'autres solvants : le THF et l'éthanol. Dans le THF, nous n'observons pas de réaction à température ambiante. Si l'on chauffe la solution à 70°C , on n'observe que la dégradation progressive du P_4 en polyphosphures.

Dans l'éthanol, on n'observe pas non plus de réaction à température ambiante. Cependant, après chauffage à 70°C pendant 20 minutes, on observe la disparition du P_4 et la formation d'un mélange de PH_3 (-244 ppm) et P_2H_4 (-214 ppm), comme indiqué sur la Figure II-3. Le rendement RMN de la réaction est de 47 % et un ratio $\text{P}_2\text{H}_4/\text{PH}_3$ d'environ 1,7.

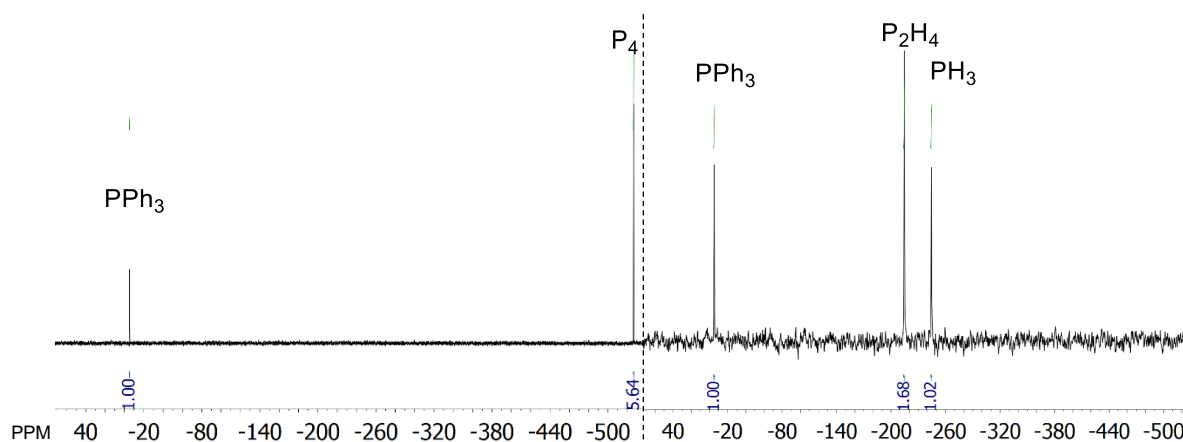


Figure II-3 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre P_4 et LiBH_4 dans l'EtOH ; (a) initialement; (b) après 20 minutes à 70°C .

Il apparaît ainsi que les borohydrures permettent, en fonction du solvant utilisé, la formation de liaisons P-H. Le solvant influe de manière très importante sur la réaction : dans la *n*-butylamine, on forme quasi-quantitativement HP_4^- , dans l'éthanol, le chauffage de la solution mène à la formation de P_2H_4 et PH_3 et enfin dans le THF on observe seulement la formation de polyphosphure. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier la réaction de P_4 avec d'autres hydrures, plus réducteurs, tels que le superhydrure LiEt_3BH .

4) Réaction entre P_4 et LiEt_3BH

Cette réactivité a été étudiée dans le groupe, par Koyel Bhattacharyya, et ne sera donc abordée que succinctement dans ce manuscrit. En faisant réagir le superhydrure à -100°C avec P_4 dans un mélange THF/toluène, on obtient le phosphure de lithium stabilisé par deux molécules de triéthylborane, $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$, avec un rendement RMN de 61% (^{31}P RMN : triplet, -98 ppm, $J_{\text{P-H}} = 260$ Hz, voir Figure II-4). Dans ce produit, il y a un cation lithium et deux atomes d'hydrogènes par anion phosphure, contre un de chaque dans le superhydrure ; il y a donc nécessairement d'autres produits de la réaction, qui sont des polyphosphures. $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ est isolé en solution par cristallisation d'un polyphosphure, $\text{P}_7\text{Li}_3(\text{THF})_3$, et filtration d'autres espèces insolubles (solide rouge). La présence de ces produits secondaires peut également être rationalisée en considérant les processus redox en jeu. En effet, comme indiqué sur le Schéma II-5, la réaction entre $0,25 \text{ P}_4$ et LiEt_3BH revient à former $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ et à libérer un électron qui peut réagir avec P_4 pour former des polyphosphures.

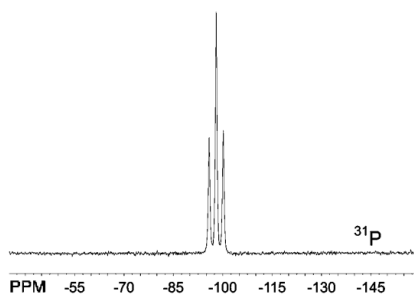
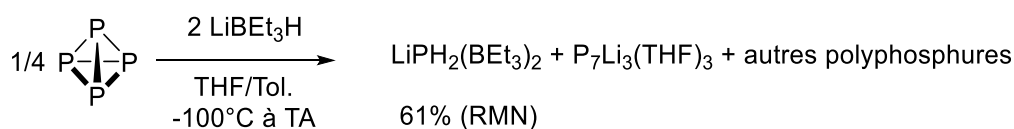


Figure II-4 : Formation de $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ et spectre RMN ^{31}P de $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$

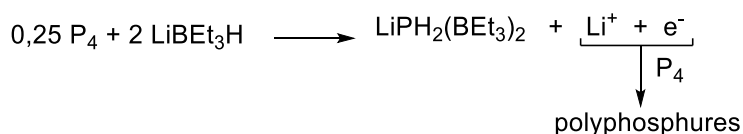
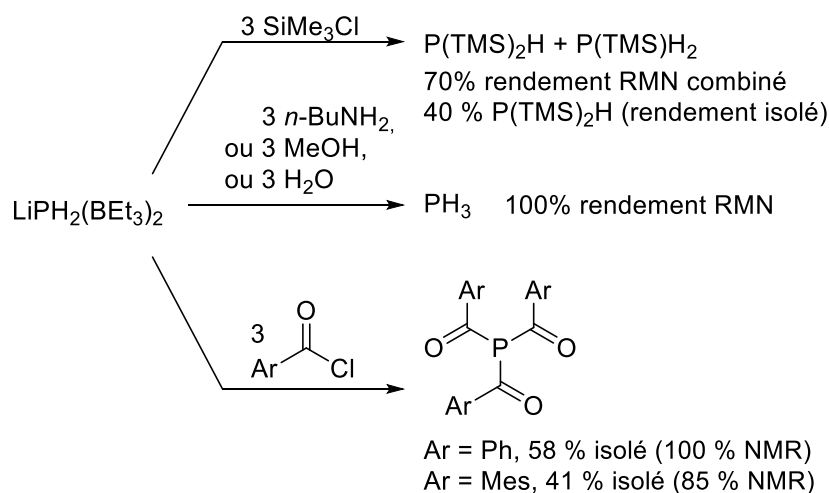
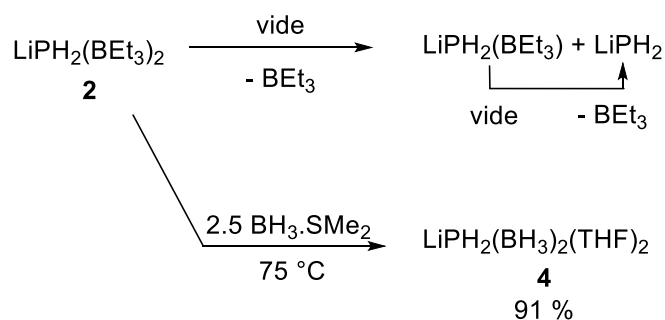


Schéma II-5 : Mécanisme redox en jeu dans la réaction du phosphore blanc avec le superhydrure

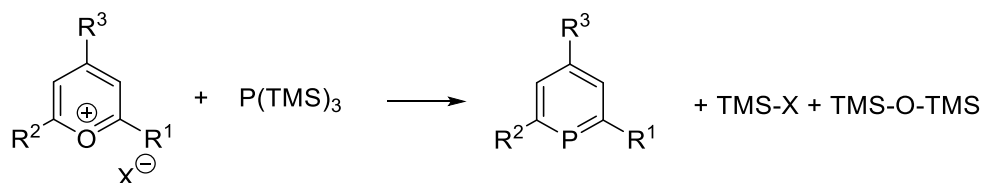
Il s'agit du premier exemple de phosphure de lithium stable. En effet, LiPH_2 se dismute spontanément en Li_2PH et PH_3 .^[13] La réactivité de cette nouvelle espèce a été explorée : échange de borane, et réaction avec différents électrophiles, comme résumé sur les Schéma II-6 et Schéma II-7.^[14] Ainsi, $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ peut être utilisé pour former différentes phosphines (silylphosphines, acylphosphines) et est protoné facilement pour donner PH_3 . Les fragments triéthylboranes sont particulièrement labiles, et on observe leur décooordination en mettant le produit sous vide. Enfin, la réaction de $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ avec $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ permet d'obtenir $\text{LiPH}_2(\text{BH}_3)_2$, un phosphure exceptionnellement stable : il est en effet insensible à l'air et à l'eau.

Schéma II-6 : réactivité de $\text{LiPH}_2(\text{BEt}_3)_2$ avec différents électrophilesSchéma II-7 : Labilité des triéthylboranes de $\text{LiPH}(\text{BEt}_3)_2$

III) Fonctionnalisation de P_4 : synthèse de $\text{P}(\text{TMS})_3$, étude mécanistique

1) Contexte : synthèses de $\text{P}(\text{TMS})_3$

Comme indiqué précédemment, $\text{P}(\text{TMS})_3$ est le précurseur historique pour la synthèse de nanocristaux d'InP. Il est également utilisé pour la synthèse de phosphinines (Schéma III-1),^[15] ligands utilisés en chimie de coordination.^[16,17] Dans les deux cas, $\text{P}(\text{TMS})_3$ est utilisé comme un précurseur de P^{3-} .

Schéma III-1 : Synthèse des phosphinines à partir de $\text{P}(\text{TMS})_3$

Plusieurs méthodes de synthèses de $P(TMS)_3$ ont ainsi été proposées dans la littérature. La première,^{[18–20]h} consiste à réduire le phosphore blanc ou rouge avec un alliage de sodium et de potassium (Na/K) pour former « $(Na/K)_3P$ » (solide noir insoluble), puis à ajouter le chlorotriméthylsilane (TMSCl) pour former $P(TMS)_3$ (Schéma III-2). La méthode requiert notamment de chauffer à reflux le mélange phosphore/(Na/K) pendant une journée. Bien que la réaction puisse être effectuée sur une grande échelle (1 mol),^[20] cette étape de chauffage est particulièrement dangereuse vu le caractère pyrophorique de l'alliage Na/K et du produit $(Na/K)_3P$. Elle nécessite ainsi la surveillance constante de la réaction, ce qui est en pratique très contraignant vu la longueur du chauffage.

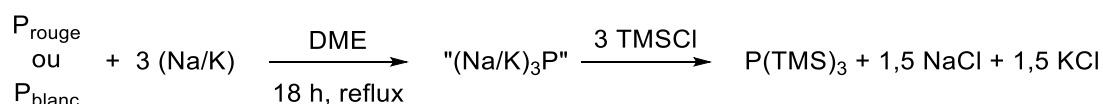


Schéma III-2 : Synthèse de $P(TMS)_3$ par réduction du phosphore avec l'alliage sodium/potassium

Une autre méthode, développée par le groupe de Niecke, repose sur la réaction de la dichloropiperidinophosphine avec le lithium en présence de TMSCl (Schéma III-3).^[21] Cette méthode permet de former $P(TMS)_3$ sur une assez grande échelle (environ 0,1 mol) après distillation de $P(TMS)_3$ sous pression réduite.

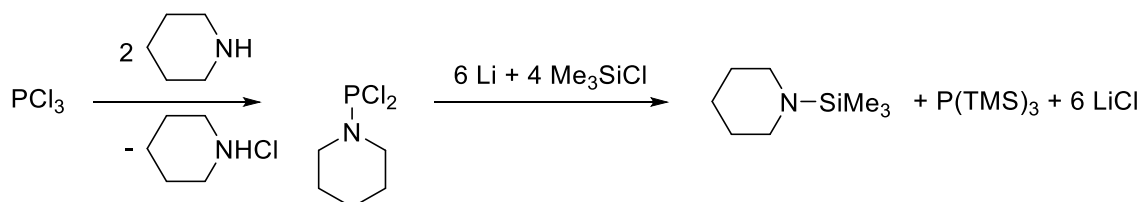
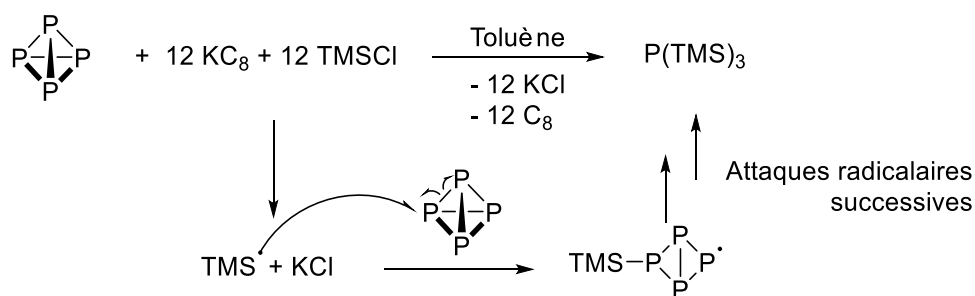


Schéma III-3 : Synthèse de $P(TMS)_3$ en partant de PCl_3

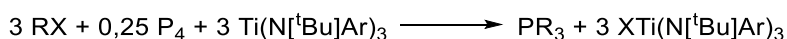
Enfin, dans l'équipe, une synthèse alternative de phosphines a été développée récemment à partir de phosphore blanc ou rouge, d'un réducteur fort et d'un chlorure R-Cl, à température.ⁱ L'hypothèse faite alors était qu'il s'agissait d'un mécanisme radicalaire, comme indiqué sur le Schéma III-4 : le réducteur (ici KC_8) réagit avec TMSCl pour former des radicaux $TMS\cdot$, qui réagissent avec P_4 jusqu'à former $P(TMS)_3$.

^h H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Eds.: W. A. Herrmann, G. Brauer), Thieme, Stuttgart, 1996, pp. 58–65

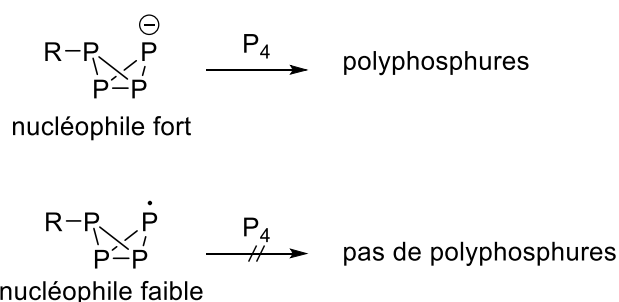
ⁱ Brevet : WO2013114311, METHOD FOR PREPARING TERTIARY PHOSPHINES AND DERIVATIVES OF SAME, Nicolas Mézailles, Matthieu Demange, Emmanuel Nicolas, 2013

Schéma III-4 : Activation radicalaire de P_4 pour former P(TMS)_3

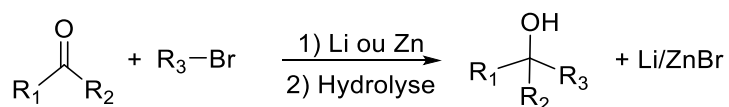
Ce mécanisme est assez original car une seule méthodologie de synthèse de phosphine par voie radicalaire à partir de P_4 a été proposée jusqu'ici : en utilisant un complexe de titane, source stœchiométrique de radicaux, Cummins *et al.* obtiennent différentes phosphines, comme indiqué sur le Schéma III-5.^[22] La nécessité d'utiliser une quantité stœchiométrique de titane rend l'isolement des phosphines produites délicat et limite l'utilité pratique de la méthodologie.

Schéma III-5 : Synthèse de phosphines par voie radicalaire par Cummins *et al.*^[22]

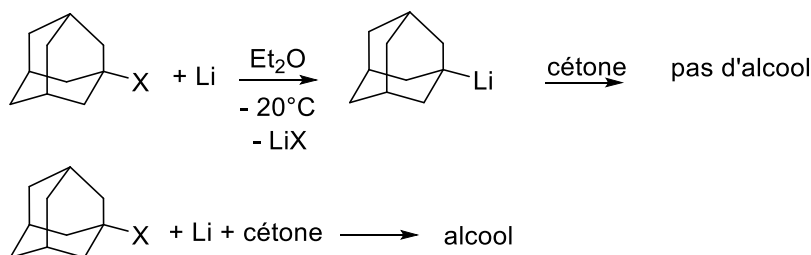
Un des avantages de la voie radicalaire proposée réside dans la nucléophilie modérée de l'intermédiaire TMS-P_4^\bullet comparé à son équivalent anionique TMS-P_4^- (voir Figure III-1); ainsi on peut espérer éviter la formation de polyphosphures et obtenir P(TMS)_3 de manière quantitative.

Figure III-1 : Différence entre l'anion RP_4^- et le radical RP_4^\bullet

La synthèse développée dans notre équipe possède des similarités importantes avec la réaction de Barbier.^[23] En effet, comme indiqué sur le Schéma III-6, cette réaction consiste à mélanger deux électrophiles, un dérivé carbonyle (**1**, cétone ou aldéhyde) et un dérivé halogéné (**2**) avec un réducteur (par exemple le zinc ou le lithium. Le produit obtenu, **3**, est alors le produit d'addition de **2** sur **1**. Dans notre cas, nous mélangeons également deux électrophiles, P_4 et TMSCl , avec un réducteur, KC_8 .

**Schéma III-6 : Réaction de Barbier**

Le mécanisme de la réaction de Barbier a fait l'objet de quelques publications.^[24-26] Notamment Bauer *et al.* ont montré pour la première fois que la voie radicalaire était, dans certains cas, le mécanisme principal. En effet, en utilisant des dérivés de l'adamantane, comme indiqué sur le Schéma III-7, ils ont montré que le dérivé lithié de l'adamantane ne s'additionne pas sur les cétones, alors que la réaction de l'halogénure d'adamantane avec le lithium et la cétone mélangés ensemble permet l'obtention du produit d'addition.

**Schéma III-7 : Etude mécanistique de la réaction de Barbier par Bauer *et al.* [24]**

Les auteurs de cette étude montrent également que, selon la stabilité des radicaux, la voie radicalaire ou organométallique est favorisée : plus la durée de vie des radicaux est courte, plus la voie organométallique est importante. Dans ce cas-là, l'utilisation d'un réactif de Grignard permet d'obtenir plus efficacement l'alcool recherché.

Dans le cas de la synthèse de phosphines développée dans l'équipe, le caractère radicalaire de la réaction n'a pas été clairement prouvé. Nous avons donc repris les investigations précédentes en vue d'améliorer les paramètres de la réaction et de comprendre son mécanisme. Nous nous sommes focalisés sur le cas de $P(TMS)_3$ car la réaction peut facilement se suivre en RMN du phosphore et du silicium.

2) Influence du solvant

Le solvant utilisé antérieurement était le toluène. Afin de comprendre l'influence du solvant dans la réaction, nous avons également étudié la réaction dans le 1,4-dioxane, solvant dans lequel la formation de radicaux est nettement moins rapide que dans le toluène (Figure III-2).

Un excès de KC_8 et de TMSCl est utilisé (5 équivalents par atome de phosphore) dans les deux réactions. Enfin, nous utilisons des conditions de dilution relativement importantes : environ 0,1 M d'atomes de phosphore, soit environ dix fois plus dilué que pour d'autres synthèses de $\text{P}(\text{TMS})_3$.^[20]

Après 24 heures à température ambiante, un échantillon de chaque réaction est analysé par RMN du phosphore et du silicium (voir Figure III-3).

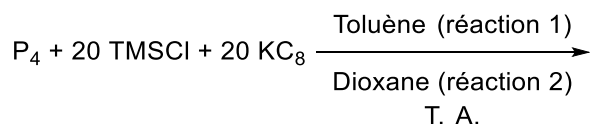


Figure III-2 : conditions expérimentales pour les réactions dans le toluène et le dioxane

On observe premièrement que tout le phosphore blanc a été consommé dans les deux réactions après 24 heures. De plus, les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ étant enregistrés dans les mêmes conditions, on voit que la concentration de $\text{P}(\text{TMS})_3$ (-252 ppm) est très inférieure dans le toluène que dans le dioxane. On observe également la présence d'un intermédiaire, P_2TMS_4 (-218 ppm)^[27] dans le cas du toluène. La présence de cet intermédiaire est une bonne indication d'un mécanisme radicalaire.^[22]

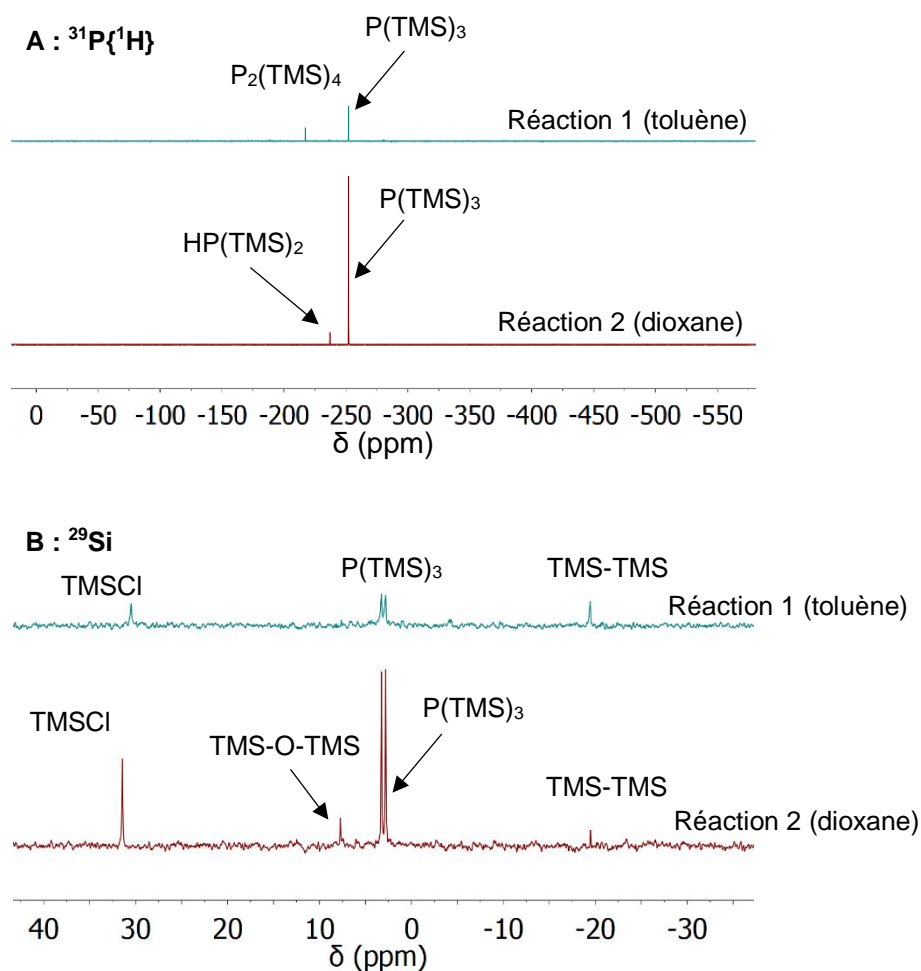


Figure III-3 : Spectres RMN après 24 h de réaction à température ambiante entre P_4 , TMSCl et KC_8 dans le toluène et dans le dioxane; (A) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; (B) ^{29}Si

En RMN du silicium, on observe, outre $\text{P}(\text{TMS})_3$ (3 ppm, doublet, $J_{\text{Si-P}} = 26,5 \text{ Hz}$) le réactif TMSCl (30-31 ppm, le déplacement chimique dépendant du solvant) et des produits secondaires : TMS-O-TMS (7,7 ppm, uniquement dans le dioxane) et TMS-TMS (-20 ppm). La présence de TMS-O-TMS peut s'expliquer par la présence d'une petite quantité d'eau dans le dioxane qui est un solvant très hygroscopique. La présence de TMS-TMS est également une bonne indication du caractère radicalaire de la réaction : une partie des radicaux $\text{TMS}\cdot$ générés se recombinaient au lieu de réagir avec le P_4 . On observe que TMSCl est toujours présent à la fin de la réaction dans le dioxane et que la résonance de TMS-TMS est nettement moins intense relativement à celle de $\text{P}(\text{TMS})_3$ par rapport à la réaction dans le toluène. Nous proposons deux hypothèses rationalisant ces résultats. Premièrement, nous pouvons supposer que la génération des radicaux $\text{TMS}\cdot$ est plus rapide dans le toluène que dans le dioxane, favorisant statistiquement la recombinaison des radicaux $\text{TMS}\cdot$ plutôt que leur réaction avec P_4 . Nous pouvons également supposer que les radicaux sont plus stables dans le dioxane, par effet de solvation.

L'influence du solvant sur la stabilité des radicaux a été étudiée, principalement dans les domaines de la chimie organique et des polymères.^{[28]j} Ainsi, du fait de solvatations différentes liées à des différences d'interactions de van der Waals entre le solvant les radicaux, Monteil *et al.* observent une influence importante sur cinétiques de polymérisation radicalaire de l'éthylène selon le solvant : la polymérisation est nettement plus rapide dans le dioxane alors que le taux de radicaux libres en solution est le même que dans le toluène.^[28]

En conclusion de cette première étude, on observe que le solvant joue un rôle important dans la réaction et que le solvant initialement utilisé, le toluène, est loin d'être optimal. En effet, dans ce cas, tout le phosphore blanc est consommé, mais on ne forme qu'une quantité limitée de $P(TMS)_3$, $TMS-TMS$, et probablement des polyphosphures invisibles en RMN. A contrario, dans le dioxane, la formation de $P(TMS)_3$ semble quantitative. Nous avons donc continué l'étude en utilisant le dioxane comme solvant.

3) Intermédiaires réactionnels

Des intermédiaires réactionnels ont pu être observés par RMN ^{31}P , comme indiqué sur Figure III-4, après 16 heures de réaction. Le principal intermédiaire est $P_2(TMS)_4$ (-218 ppm) ; les autres sont probablement des oligomères P_xTMS_y (entre -130 et -210 ppm). La faible intensité et la complexité des signaux ne permet pas de les identifier de manière définitive. Les résonances entre -236 ppm et -241 ppm correspondent aux produits d'hydrolyse de $P(TMS)_3$, $PH_z(TMS)_{3-z}$ ($z = 1, 2, 3$).

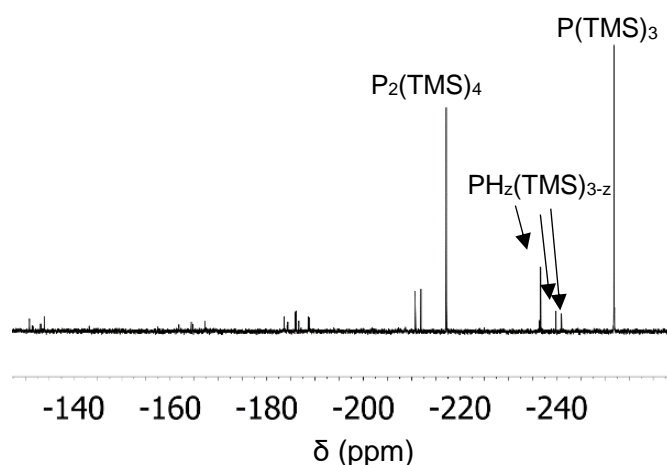


Figure III-4 : RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la réaction entre P_4 , $TMSCl$ et KC_8 dans le dioxane après 16 heures à température ambiante

^j G.E. Zaikov, G.V. Kozlov, R.G. Makitra, *Theoretical and Practical Guide to Organic Physical Chemistry*, Nova Science Publishers, New York 2006, p. 96-100

L'observation de ces espèces indique clairement que le mécanisme ne passe pas par la formation de K_3P comme intermédiaire. Elle est également compatible avec le mécanisme radicalaire évoqué.

Afin de tester la présence de radicaux dans la solution, nous avons enregistré un spectre en résonance paramagnétique électronique (RPE) du mélange réactionnel (P_4 , dioxane, KC_8 , $TMSCl$). Comme indiqué sur la Figure III-5, la présence de radicaux en solution est confirmée par le spectre (résonance à 3486 G, $g = 2,0$), enregistré à température ambiante trente minutes après le mélange des réactifs, sans pour autant donner d'information structurale. A température ambiante, on n'observe en effet aucun couplage ; une analyse en solution gelée serait nécessaire afin d'observer d'éventuels couplages, par exemple dans le cas de radicaux phosphorés tels que ceux présentés sur la Figure III-1 ou bien la présence du radical $P_4\cdot$.

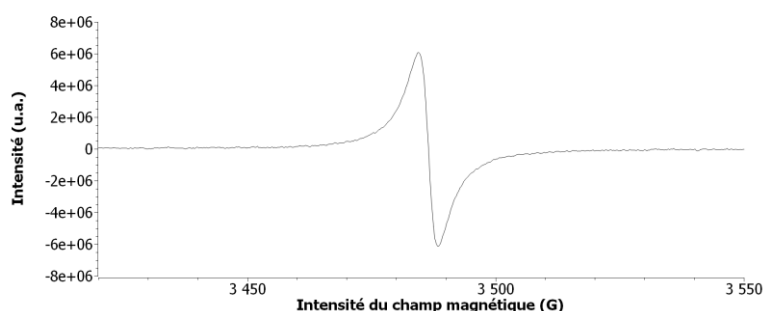


Figure III-5 : Spectre RPE de la réaction entre KC_8 , P_4 et $TMSCl$ dans le dioxane à température ambiante

4) Utilisation du sodium comme réducteur

KC_8 étant un réducteur fort, préparé par fusion du potassium dans le graphite, son utilisation à grande échelle n'est pas très aisée. Par conséquent, nous avons cherché à remplacer le potassium par un réducteur plus facilement accessible tel que le sodium. Afin de « solubiliser » le sodium dans un solvant organique, une technique possible est d'ajouter une quantité stœchiométrique de naphthalène. Le réducteur est alors le radical anion naphthalénure (Schéma III-8). Dans notre cas, afin de limiter la quantité de naphthalénure en solution et de naphthalène dans le produit final, nous avons utilisé une quantité sub-stœchiométrique de naphthalène (environ 6 % par rapport au sodium). Nous noterons ce réducteur $Na + \epsilon$ Naph dans la suite.

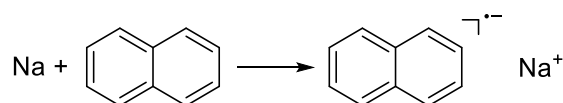


Schéma III-8 : Formation du naphthalénure de sodium

Nous avons donc utilisé les mêmes conditions que précédemment, en remplaçant le KC_8 par $\text{Na} + \epsilon \text{Naph}$ et suivi la réaction par RMN et RPE pendant plusieurs jours, en présence de triphénylphosphine (standard interne). En RPE, nous n'observons à aucun moment des espèces radicalaires (pas de signal). En RMN, nous observons une disparition progressive de la résonance du P_4 , comme indiqué sur la Figure III-6, sans apparition de $\text{P}(\text{TMS})_3$. Pendant les 24 premières heures de la réaction, la dégradation de P_4 est lente puis s'accélère. Cela est probablement dû au caractère hétérogène de la réaction et à l'activation nécessaire du sodium.

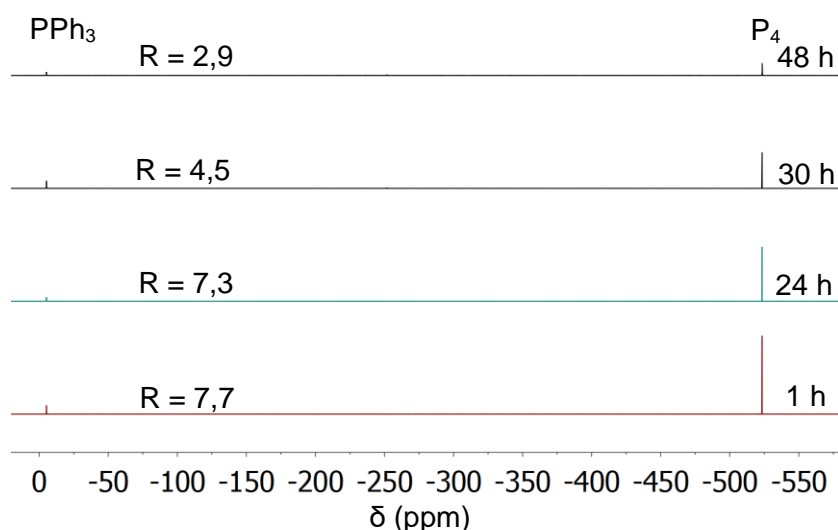


Figure III-6 : Suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre P_4 , TMSCl et $\text{Na} + \epsilon \text{Naph}$ dans le dioxane. $R = 4 \cdot [\text{P}_4] / [\text{PPh}_3]$

Après cinq jours de réaction, on observe la formation d'une petite quantité de $\text{P}(\text{TMS})_3$ (environ 20 % de rendement RMN), ainsi que quelques produits intermédiaires. On observe d'ailleurs qu'il n'y a pas une quantité importante de P_2TMS_4 (-218 ppm). Après douze jours, on observe outre $\text{P}(\text{TMS})_3$ une petite quantité de diphenyltriméthylsilylphosphine ($\text{Ph}_2\text{P-TMS}$, -57 ppm) due à la dégradation de la triphénylphosphine en présence de sodium et de TMSCl . Le rendement RMN obtenu, 84 %, est très honorable.

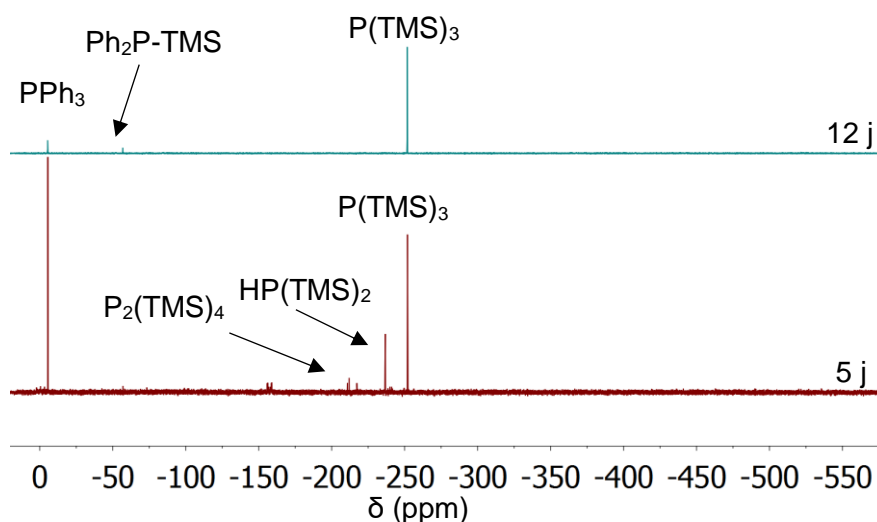


Figure III-7 : Suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre P_4 , TMSCl , $\text{Na} + \epsilon$ Naph dans le dioxane : 5 jours et 12 jours

L'absence de radicaux détectés par RPE nous a amenés à étudier la réaction entre TMSCl et $\text{Na} + \epsilon$ Naph. Dans ce cas-là également, aucun radical n'est détecté par RPE. De plus, après sept jours de réaction, aucune formation de TMS-TMS n'est observée par RMN ^{29}Si ; la même réaction dans le toluène mène, elle, à la transformation totale en TMS-O-TMS et TMS-TMS , comme indiqué sur la Figure III-8.

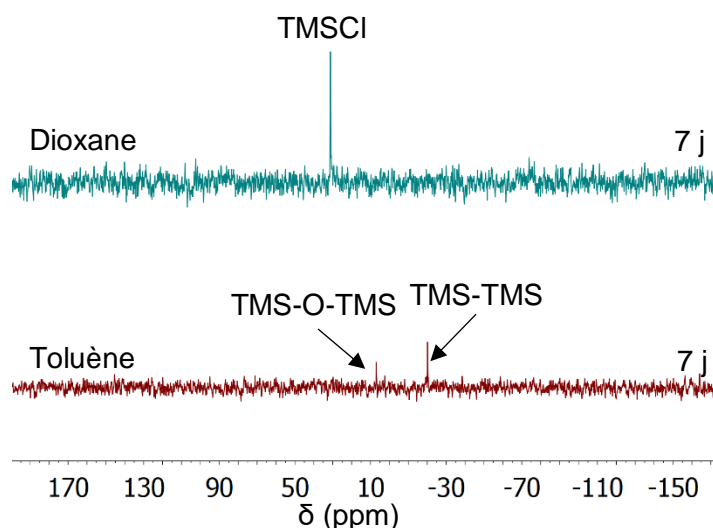


Figure III-8 : RMN ^{29}Si du mélange de TMSCl avec $\text{Na} + \epsilon$ Naph après 7 jours à température ambiante. Haut : dans le dioxane. Bas : dans le toluène

Ainsi, il semble que l'utilisation de $\text{Na} + \epsilon$ Naph dans le dioxane ne procède pas selon un mécanisme radicalaire. La réaction permet cependant la formation quasi-quantitative de P(TMS)_3 dans des

conditions relativement douces, notamment en comparaison des synthèses présentées précédemment. Le mécanisme suivi passe probablement par la réduction du phosphore par $\text{Na} + \varepsilon \text{ Naph}$, puis par le piégeage in-situ par TMSCl . Comparé à la méthode utilisant l'alliage Na/K , la réaction est plus lente mais procède à température ambiante.

5) Isolement de $\text{P}(\text{TMS})_3$

Afin de démontrer l'utilité pratique de cette méthodologie, nous avons effectué une synthèse visant à obtenir environ 1 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$. Ainsi, le sodium (20 équivalents par rapport à P_4), TMSCl (20 éq.), le naphthalène (1,2 éq.) et la solution de P_4 dans le toluène sont ajoutés dans cet ordre au dioxane anhydre à l'intérieur d'une boîte à gants. Le mélange est agité vigoureusement pendant une semaine dans la boîte à gants. Après filtration par canule, le solvant est évaporé et le naphthalène sublimé. Le produit obtenu est une huile jaune que nous avons analysée par RMN. Elle contient, outre $\text{P}(\text{TMS})_3$, des traces de naphthalène ainsi que des impuretés contenant du silicium (déplacements chimiques des protons autour de 0 ppm et résonances en RMN ^{29}Si , voir Figure III-9).

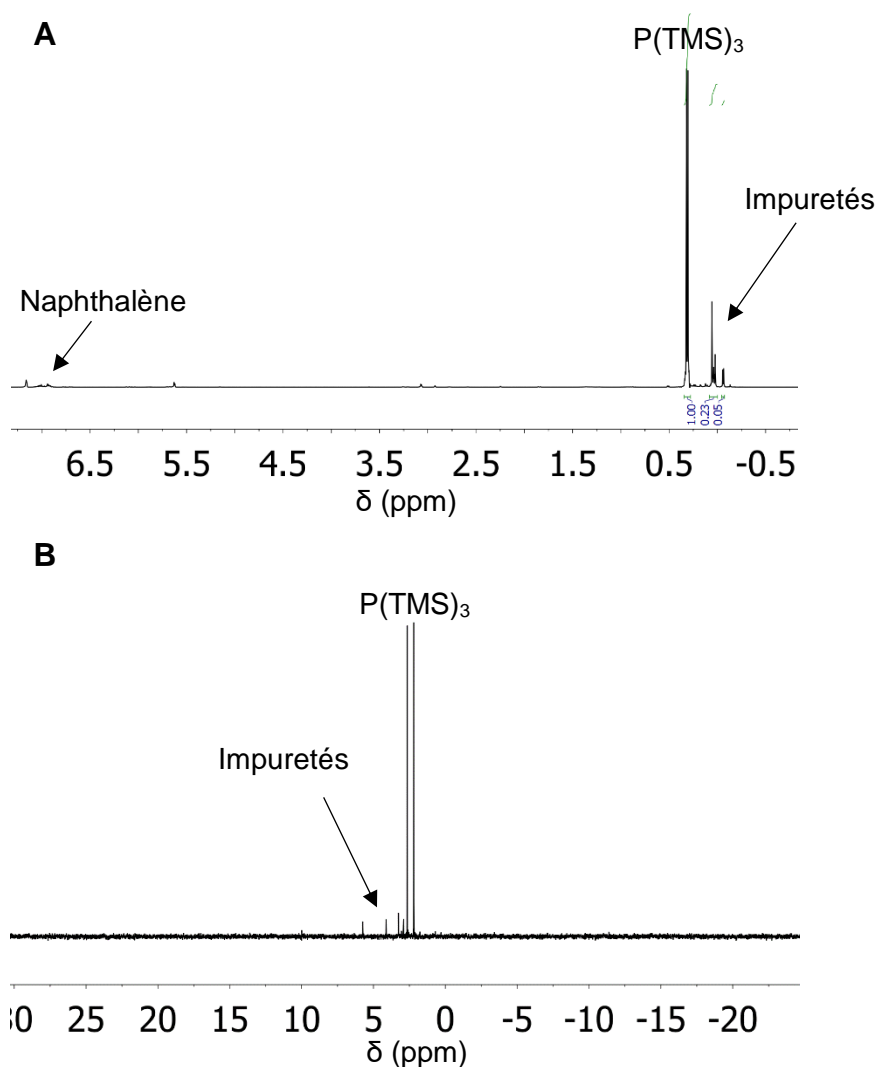


Figure III-9 : Spectres RMN de l'huile jaune obtenue ; (A) ^1H ; (B) ^{29}Si

La purification habituelle de $\text{P}(\text{TMS})_3$ est la distillation sous pression réduite. Cependant, l'échelle de la réaction (environ 1 g de produit brut) ne rend pas la mise en œuvre expérimentale aisée. Ainsi, afin d'isoler le produit, nous avons dilué l'huile obtenue dans le pentane et ajouté une solution de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ dans le THF afin de former l'adduit phosphine borane $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$. La réaction est suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. On observe immédiatement la formation d'un unique produit à -194 ppm (résonance large). Le produit $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$ (500 mg, rendement global en phosphore: 33%) est alors isolé par cristallisation à -30 °C et caractérisé par RMN et diffraction des rayons X sur monocristal. En RMN, $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$ est caractérisé dans le benzène deutéré par des résonances larges en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (-194 ppm), et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (-38 ppm). En RMN ^1H , les protons des groupes triméthylsilyl- correspondent à un doublet (0,24 ppm, $J_{\text{P-H}} = 5,0$ Hz) et ceux du borane à un (1,4 ppm, pseudo-quadruplet, $J_{\text{H-B}} = 96$ Hz). Enfin, en RMN ^{29}Si , il s'agit d'un doublet (5,1 ppm, $J_{\text{Si-P}} = 21$ Hz)

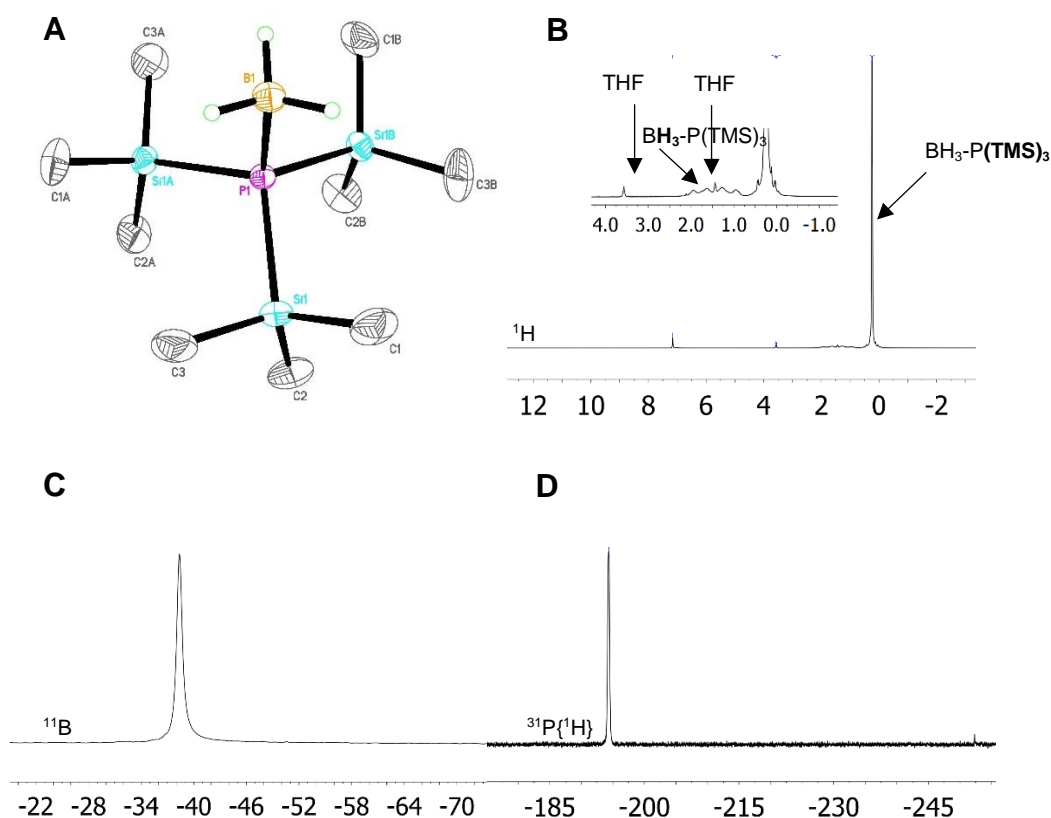


Figure III-10 : A) Structure RX de $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$; B) Spectre RMN ^1H ; C) Spectre RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$; D) Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans le C_6D_6

Les cristaux blancs de $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$, probablement en $\text{PH}_3\text{-BH}_3$, se dégradent à l'air mais ne sont pas pyrophoriques, contrairement à $\text{P}(\text{TMS})_3$.

6) Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons développé et rationalisé une synthèse de phosphines à partir de P_4 . Quand KC_8 est utilisé comme réducteur, le mécanisme est radicalaire ; quand $Na + \epsilon$ Naph est utilisé, le mécanisme passe par la réduction du phosphore puis le piégeage par $TMSCl$. Le solvant joue un rôle primordial dans le succès de la synthèse : dans le toluène, la génération rapide de radicaux empêche la formation quantitative de $P(TMS)_3$, alors qu'un meilleur équilibre est obtenu dans le dioxane. Afin de prouver de manière définitive la prédominance du mécanisme radicalaire, l'utilisation d'un piège à radicaux qui devrait inhiber totalement la formation de $P(TMS)_3$ serait intéressante.

Différentes améliorations peuvent être envisagées afin de rendre cette méthodologie compétitive par rapport aux synthèses existantes. Premièrement, les conditions de dilution utilisées (de l'ordre de 0,1 M d'atomes de phosphore) étaient adaptées au mécanisme radicalaire. Vu que la formation de $P(TMS)_3$ dans le dioxane en utilisant $Na + \epsilon$ Naph ne passe pas par ce mécanisme, il pourrait être intéressant d'augmenter la concentration et l'échelle de la réaction.

Enfin, l'adduit $P(TMS)_3-BH_3$ semble plus stable que $P(TMS)_3$ et pourrait constituer un substitut intéressant, par exemple dans le cadre de synthèse de nanocristaux d'InP. Sa réactivité est ainsi une perspective à explorer. En particulier la protonation de $P(TMS)_3-BH_3$, par exemple avec un alcool, peut-être envisagée, afin de former PH_3-BH_3 qui pourrait également être un bon précurseur phosphoré pour la synthèse de nanocristaux d'InP. On peut également imaginer une application pour le stockage du dihydrogène (Schéma III-9), de manière similaire au borazane NH_3-BH_3 .

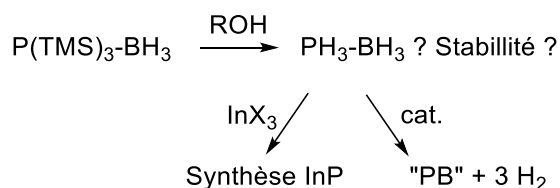


Schéma III-9 : Applications possibles pour $P(TMS)_3-BH_3$

IV) Bibliographie – Chapitre 2

- [1] M. M. Rauhut, A. M. Semsel, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 471.
- [2] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48, 5530.
- [3] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, 53, 12836.
- [4] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 613.
- [5] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49, 46.
- [6] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201607234.
- [7] M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, 27, 1059.
- [8] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
- [9] M. Peruzzini, J. A. Ramirez, F. Vizza, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, 37, 2255.
- [10] P. Barbaro, M. Peruzzini, J. A. Ramirez, F. Vizza, *Organometallics* **1999**, 18, 4237.
- [11] P. J. Chirik, J. A. Pool, E. Lobkovsky, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, 41, 3463.
- [12] M. Baudler, B. Wingert, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie* **1992**, 611, 50.
- [13] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie* **1977**, 428, 222.
- [14] K. X. Bhattacharyya, S. Dreyfuss, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5179.
- [15] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1967**, 6, 944.
- [16] C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. De Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 187.
- [17] C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 569.
- [18] M. Kapitein, C. Von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 837.
- [19] D. C. Gary, B. a. Glassy, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1734.
- [20] J. Holz, O. Zayas, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, A. Monsees, T. H. Riermeier, J. Almena, R. Kadyrov, A. Börner, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 5001.
- [21] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis (Stuttg.)* **1988**, 330.
- [22] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1533.
- [23] P. Barbier, *Comptes rendus Hebd. des séances l ' Académie des Sci. Série B* **1899**, 128, 110.
- [24] G. Molle, P. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3481.
- [25] A. Moyano, M. A. Pericás, A. Riera, J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7619.
- [26] C. Blomberg, *The Barbier Reaction and Related One-Step Processes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1993**.
- [27] G. Fritz, J. Härer, K. H. Scheider, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie* **1982**, 487, 44.
- [28] E. Grau, J.-P. Broyer, C. Boisson, R. Spitz, V. Monteil, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2328.

**Chapitre 3 : Utilisation
d'aminophosphines pour la synthèse d'InP :
investigations mécanistiques**

Chapitre 3 : Utilisation d'aminophosphines pour la synthèse d'InP : investigations mécanistiques

I) Introduction

1) Synthèses de nanocristaux d'InP avec des aminophosphines

En 2011, le groupe d'Yang propose une synthèse de nanocristaux d'InP à partir d'aminophosphines comme précurseur phosphoré.^[1] Bien que la réaction nécessite des conditions inhabituelles (chauffage pendant 24 heures dans un autoclave) et que la dispersité en taille des nanoparticules soit relativement élevée, cette découverte constitue néanmoins une avancée importante. En effet, les aminophosphines sont nettement plus faciles à synthétiser et manipuler que les silylphosphines, ce qui rend beaucoup plus accessible la formation de nanocristaux d'InP à plus grande échelle.

En 2013 Yang *et al.* suggèrent dans une que le mécanisme passe par l'hydrolyse de $P(NMe_2)_3$ en PH_3 par l'oleylamine ($C_{18}H_{35}NH_2$), puis par la réaction de la phosphine avec $InCl_3$ pour donner les nanocristaux d'InP.^[2] Cependant, ce mécanisme apparaît fort peu probable au vu de la réactivité de l'oleylamine qui est une base faible. Dans cette même publication, Yang *et al.* contrôlent la taille des nanocristaux en faisant varier le temps de réaction (Schéma I-1). Après croissance d'une coque de ZnS autour du cœur d'InP, ils obtiennent des nanocristaux d'InP/ZnS fluorescents (rendement quantique jusqu'à 60%).

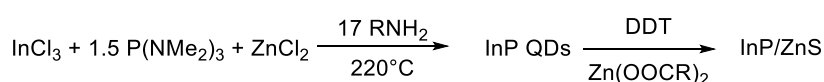


Schéma I-1 : Synthèse de nanoparticules d'InP/ZnS par Yang *et al.*

En 2015, soit pendant la préparation de cette thèse, Hens *et al.* ont sensiblement amélioré la synthèse proposée par Yang *et al.*^[3] Notamment, en faisant varier le sel d'indium utilisé (chlorure, bromure et iodure), ils contrôlent la taille des nanocristaux obtenus. Par ailleurs, ils s'intéressent au rendement de la formation des nanocristaux d'InP en étudiant les spectres UV-visible. Ils montrent ainsi qu'un excès d'aminophosphine est nécessaire (dans leur cas 3,6 équivalents par rapport à l'indium) pour obtenir un rendement optimal comme indiqué sur le Schéma I-2.

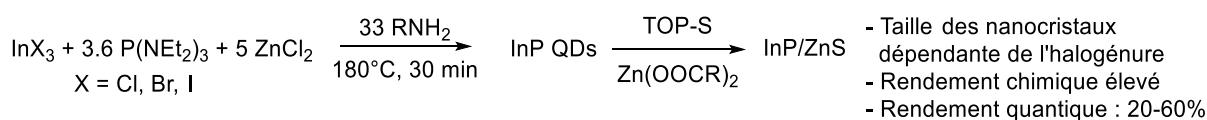


Schéma I-2 : Synthèse optimisée par Hens *et al.*

Nous observons que les conditions de formation des nanocristaux d'InP avec les aminophosphines sont différentes de celles des synthèses d'InP avec les silylphosphines. En effet, comme indiqué dans l'introduction bibliographique, les synthèses avec $P(\text{SiMe}_3)_3$ utilisent généralement un solvant non coordonnant comme l'1-octadécène, le précurseur d'indium est un carboxylate d'indium, et une quantité modérée d'amine primaire est utilisée.^[4,5] Le mécanisme suivi est alors un mécanisme de polycondensation, comme indiqué sur le Schéma I-3. D'un point de vue thermodynamique, les forces motrices de la réaction sont la formation de la phase InP ainsi que l'oxophilicité du silicium, qui rend la formation du carboxylate silylé favorable. En effet, l'énergie de la liaison In-O est de 360 kJ/mol contre 798 kJ/mol pour la liaison Si-O.^k

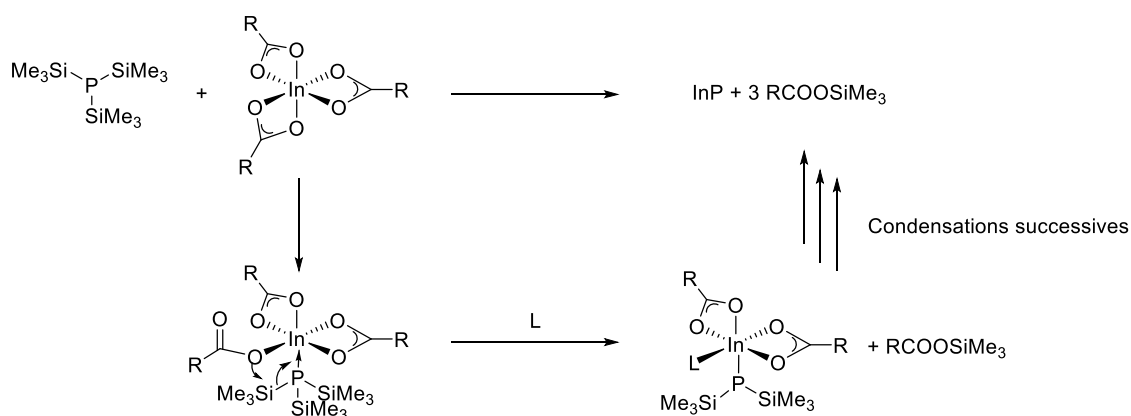


Schéma I-3 : mécanisme de polycondensation entre un carboxylate d'indium et $P(\text{SiMe}_3)_3$. L est un ligand tel que l'oléylamine

Nous allons donc montrer en quoi les amino- et silylphosphines sont des espèces différentes et quelles sont les conséquences sur le mécanisme moléculaire de formation des nanocristaux d'InP.

2) Comparaison entre amino- et silylphosphines

Si l'on considère les électronégativités des éléments azote, phosphore et silicium, comme indiqué sur le Tableau I-1, on remarque ainsi que le phosphore est plus électronégatif que le silicium et nettement moins électronégatif que l'azote. Ainsi, formellement, l'atome de phosphore d'une silylphosphine $P(\text{SiR}_3)_3$ est au degré d'oxydation (-III), alors que le phosphore de l'aminophosphine est au degré d'oxydation (+III).

	N	P	Si
Electronégativité	3,04	2,19	1,90

^k Lange's Handbook of Chemistry, John A. Dean, 15th Edition, Mc Graw Hill, New York, 1999, p. 4.41

Tableau I-1 : Electronégativités de Pauling

Afin d'identifier plus précisément les différences entre aminophosphines et silylphosphines, nous avons fait une analyse NBO (Natural Bond Orbitals) de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Les structures ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et la base 6-31G*. Les charges NBO des différents hétéroatomes sont indiquées dans le Tableau I-2. Elles confirment que l'atome de phosphore de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ est fortement chargé positivement (+1,32) tandis que celui de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ est chargé négativement (-0,72).

Charge	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$
P	+1,32	-0,71
N	-0,79	X
Si	X	+1,56

Tableau I-2 : Charges NBO calculées pour $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$

Ces différences intrinsèques des précurseurs phosphorés influent nécessairement sur la formation des nanocristaux d'InP. Il paraît donc logique que les conditions de formation d'InP rapportées jusqu'ici soient différentes dans le cas des amino- et des silylphosphines.

D'un point de vue moléculaire, il s'agit, dans le cas de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, de la réaction entre un précurseur d'indium (III) et un précurseur de phosphore (-III) qui réagissent par des réactions de condensations successives. Dans le cas de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, les précurseurs d'indium et le phosphore sont tous les deux au degré d'oxydation (III). Les mécanismes moléculaires en jeu sont donc nécessairement différents et restent donc à étudier.

3) Objectifs

Au début de cette thèse, aucune rationalisation de l'utilisation des aminophosphines comme précurseur phosphoré pour la synthèse d'InP n'avait été proposée. Nous avons donc décidé, en collaboration avec l'équipe de Benoit Dubertret (Aude Buffard, Hadrien Heuclin, Brice Nadal) d'étudier le mécanisme de formation des nanocristaux d'InP, à la fois d'un point de vue matériaux (partie II) et d'un point de vue moléculaire (partie III). Les objectifs sont donc la compréhension des mécanismes moléculaires, d'un point de vue thermodynamique et cinétique, ainsi que l'optimisation de la synthèse. Bien qu'effectuées en parallèle, les deux approches ont été séparées en deux parties distinctes par souci

de clarté du manuscrit. Enfin, nous présentons une étude de la surface de ces nanocristaux d'InP par RMN du solide (partie IV).

II) Optimisation de la synthèse

1) Contexte et objectifs

Avant ces travaux de thèse, la synthèse des nanocristaux d'InP avec les aminophosphines ne semblait pas complètement optimisée. En effet, une dispersité plus large que dans le cas de $\text{P}(\text{TMS})_3$ était observée, et seules quelques tailles de nanoparticules étaient accessibles.^[2] Aude Buffard, du groupe de Benoit Dubertret (LPEM, ESPCI, Paris) a donc étudié de manière systématique les paramètres de la réaction de formation d'InP, afin de trouver les conditions optimales et de pouvoir contrôler finement la taille des nanoparticules. Cette optimisation a été effectuée en parallèle de la recherche du mécanisme de réaction, présentée dans la partie III. La stratégie mise en œuvre consiste à se rapprocher des conditions de LaMer de formation de nanoparticules monodisperses, c'est-à-dire de séparer la nucléation de la croissance des nanoparticules, tout en évitant le mûrissement d'Ostwald.

2) Méthodologie

Les synthèses ont toutes été effectuées avec une quantité stœchiométrique d' InCl_3 et de ZnCl_2 préalablement dissous dans le solvant de synthèse. La solution est portée à la température voulue, puis $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ est injectée dans le mélange. La température de chauffage est maintenue pendant 30 minutes, au cours desquelles des échantillons sont prélevés pour analyse.

Le suivi des réactions a été réalisé par spectroscopie UV-visible. En effet, l'on peut extraire de nombreuses informations des spectres UV-visible : diamètre des nanoparticules, dispersité en taille, concentration en nanoparticules et rendement de la réaction.

D'un point de vue expérimental, les échantillons prélevés sont d'abord pesés précisément. Puis les nanoparticules sont isolées par centrifugation et redispersées dans un volume donné d'hexane. Le protocole précis est décrit dans la partie expérimentale.^[6]

Le diamètre des nanoparticules est estimé à partir de la position du pic excitonique et d'une courbe d'étalonnage.^[7] La concentration est enfin estimée à partir de l'absorption à 350 nm, en utilisant les coefficients d'absorption, qui dépendent de la taille des quantum dots, de la littérature.^[7] Cette technique a été validée en comparant le rendement calculé à celui obtenu en effectuant une analyse élémentaire par ICP-AES.

3) Influence de la quantité d'oleylamine

D'après les synthèses de Yang et Hens, il semble que la présence d'oleylamine soit nécessaire pour la synthèse des nanocristaux d'InP avec les aminophosphines. La quantité d'oleylamine peut donc apparaître comme un paramètre important de la réaction. A 220 °C, si la réaction est faite en utilisant l'oleylamine comme solvant unique (50 équivalents), on observe un phénomène de mûrissement important, comme indiqué sur la Figure II-1 (courbe noire). En effet, après 10 minutes de réaction, la concentration des nanocristaux diminue significativement, ce qui correspond à la dissolution de certaines particules et à la croissance d'autres.

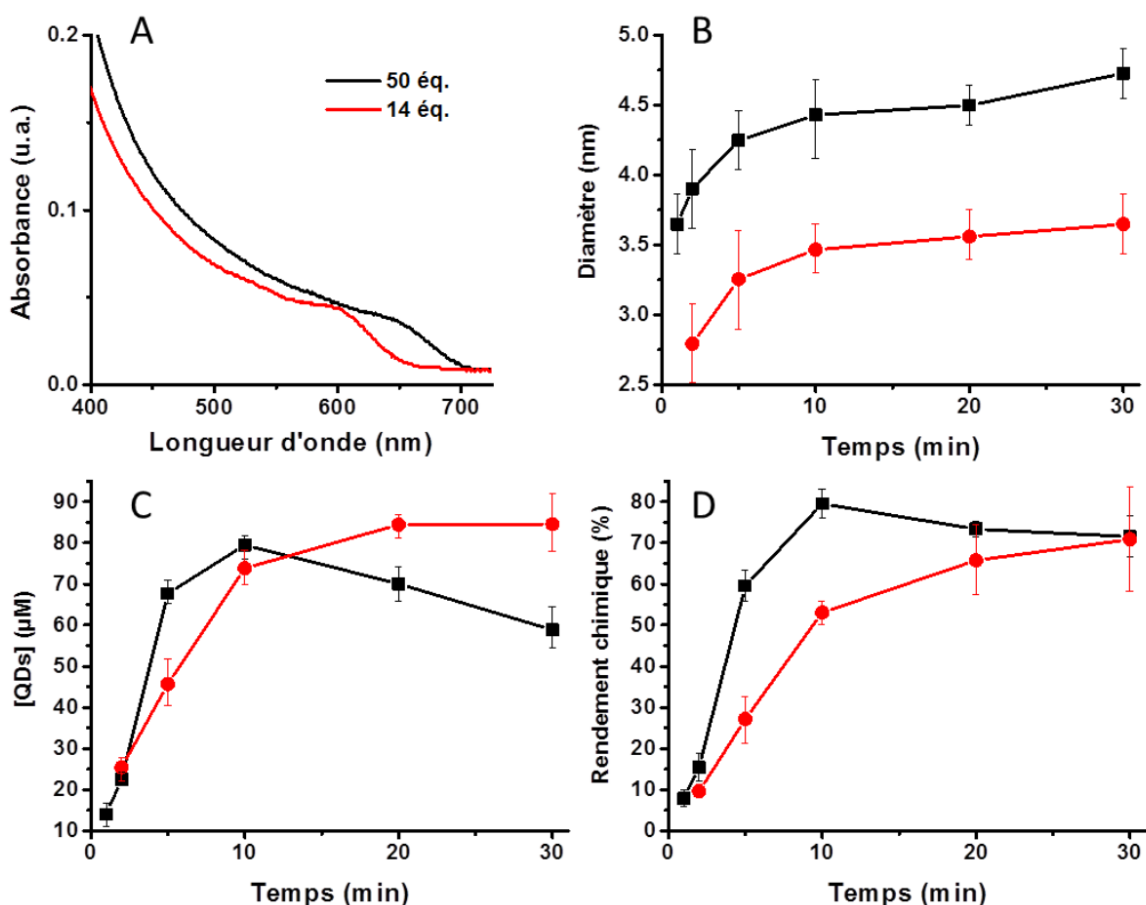


Figure II-1 : Influence de la quantité d'oleylamine. (A) Spectre d'absorbance des nanocristaux d'InP synthétisés dans l'oleylamine seule (en noir, 50 équivalents) et dans la trioctylamine avec 14 équivalents d'oleylamine (en rouge) à 220°C après 30 minutes. Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en NCx et (D) du rendement chimique avec le temps pour ces mêmes réactions.

Pour limiter ce mûrissement, une partie de l'oleylamine est remplacée par la trioctylamine, un solvant moins coordonnant mais également basique. Si seulement six équivalents d'oleylamine sont utilisés, on observe uniquement la formation de petites nanoparticules mal définies. En revanche, en utilisant 14 équivalents d'oleylamine, la concentration de nanocristaux est croissante au cours du temps, le rendement chimique après 30 minutes est le même que dans l'oleylamine seule (environ 70 %) ; les nanocristaux sont alors plus petits.

4) Influence de la température

Trois températures ont été étudiées en détail : 180 °C, 220 °C et 270 °C (Figure II-2)

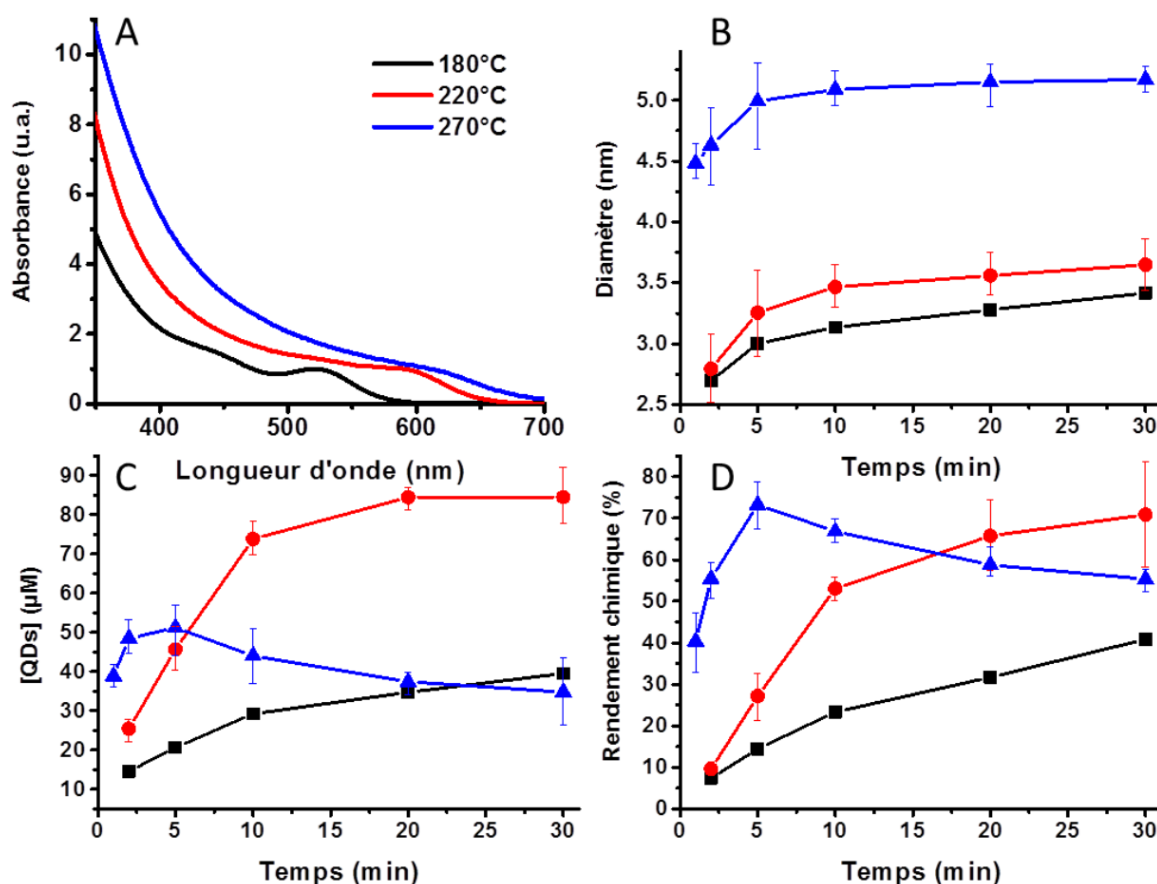


Figure II-2 : Influence de la température. (A) Spectre d'absorbance des nanocristaux d'InP synthétisés à 180°C (en noir), à 220 °C (en rouge) et à 270 °C (en bleu). Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en nanocristaux et (D) du rendement chimique en fonction du temps pour ces mêmes réactions

On observe qu'à 180°C, après 30 minutes, l'avancement de la réaction est modéré (rendement de 30 %). A 270°C le rendement chimique baisse après 5 minutes de réaction, ce qui semble indiquer qu'à cette température la réaction est réversible. Enfin, à 220°C, le rendement chimique est élevé (70 %) et on n'observe pas de phénomène de mûrissement. Cependant on observe que croissance et nucléation ne sont pas totalement séparées puisque la concentration en nanocristaux augmente significativement pendant les 10 premières minutes de réaction.

5) Influence de la quantité d'aminophosphine

L'étude de l'influence de la quantité d'aminophosphine est importante pour vérifier la validité du mécanisme. Trois ratios P : In ont été étudiés : 2:1, 4:1 et 5:1 (voir Figure II-3).

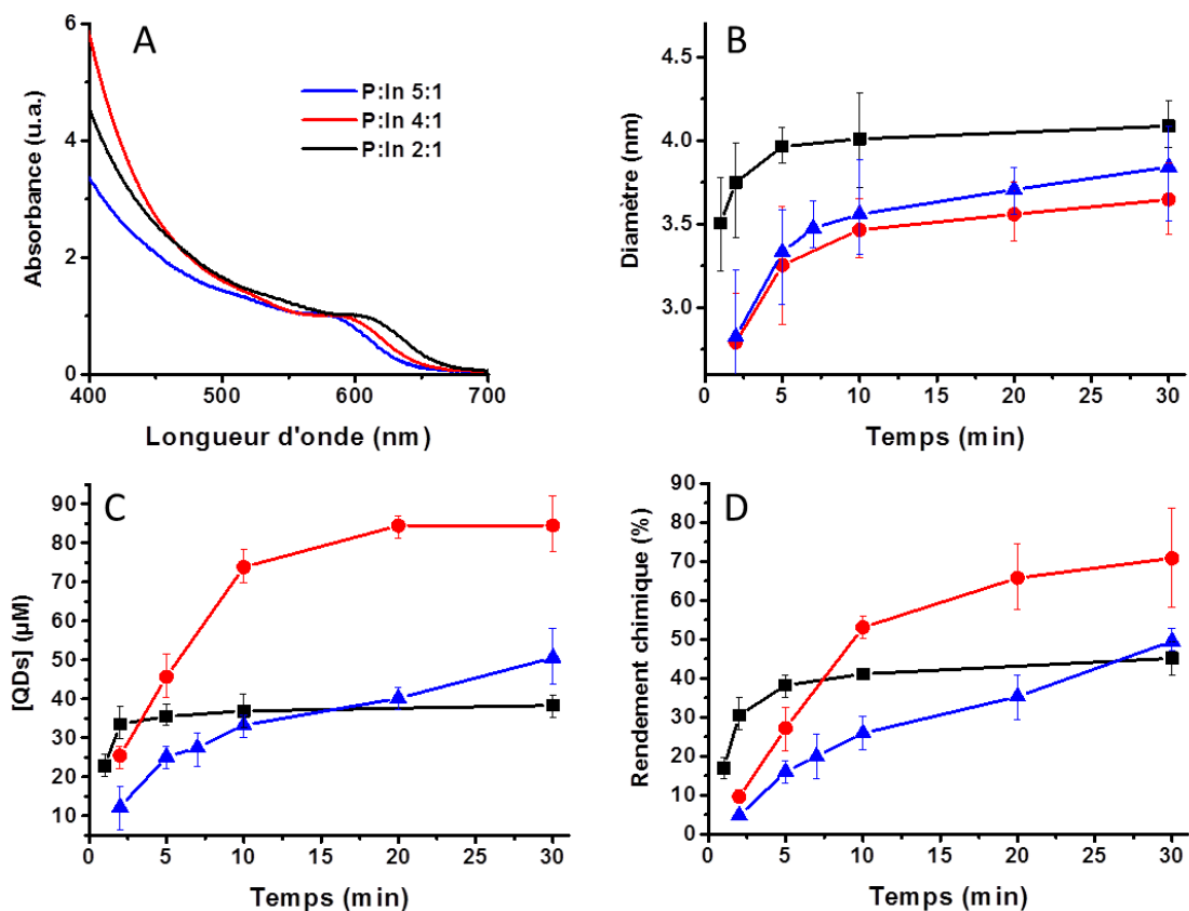


Figure II-3 : Influence du rapport P:In. (A) Spectre d'absorbance des nanocristaux d'InP synthétisés avec différents rapport P:In à 220 °C. Evolution (B) du diamètre, (C) de la concentration en nanocristaux et (D) du rendement chimique avec le temps de ces mêmes réactions.

Avec deux équivalents d'aminophosphine, le rendement plafonne à 40 %. Avec quatre équivalents, il atteint 70 %. Avec cinq équivalents il est seulement d'environ 50 %. Si les deux premiers résultats sont en parfait accord avec le mécanisme proposé (rendement optimal avec quatre équivalents d'aminophosphine), le dernier peut apparaître comme plus surprenant. Cependant, la quantité d'oleylamine étant dans tous les cas de 14 équivalents par rapport à InCl_3 , le ratio oleylamine : P est dans ce cas de 2.8 ; dans ces conditions, la formation des produits **4** et **4'** (produits avec groupes amino pontants) est plus favorable, au détriment de la formation d'InP.

6) Réaction optimisée

Cette étude des paramètres de la réaction permet de déduire des conditions optimales pour la réaction : 14 équivalents d'oleylamine et 4 équivalents d'aminophosphine par équivalent d' InCl_3 , et utilisation de trioctylamine comme solvant. Les différentes tailles de nanocristaux sont accessibles en arrêtant la réaction à la taille voulue, comme indiqué sur la Figure II-4.

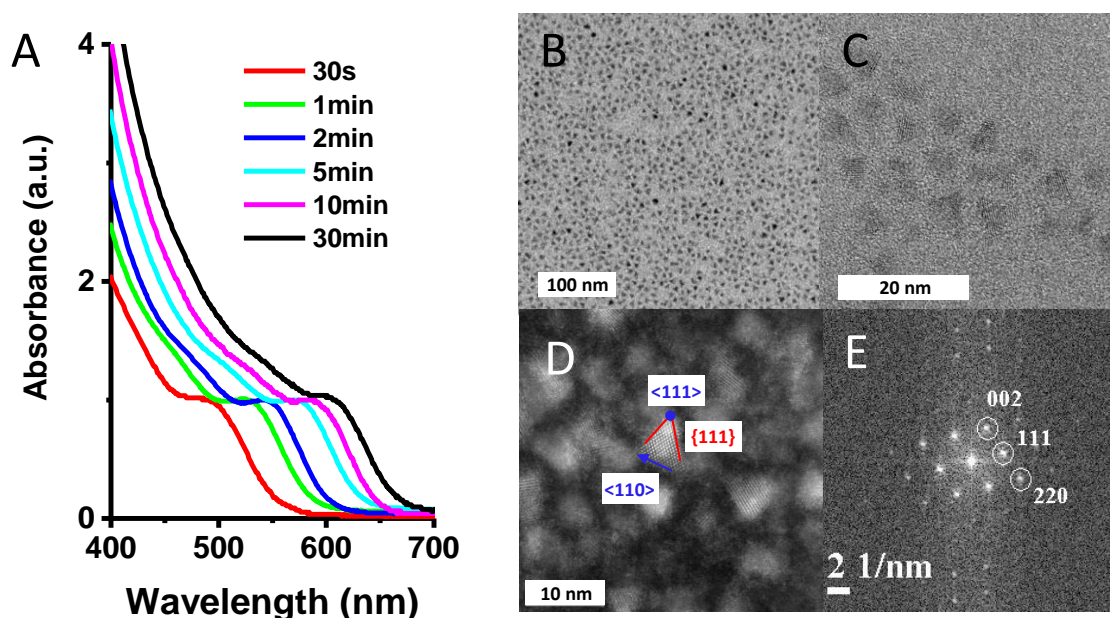


Figure II-4 : (A) Spectres d'absorbance, (B) et (C) images de MET de NCx d'InP synthétisés avec des conditions optimisées. (D) Image HAADF-STEM de nanocristaux d'InP avec indication des axes cristallins sur les bords des nanocristaux. (E) Transformée de Fourier d'un quantum dot unique obtenu à partir de l'image HAADF

Ce contrôle de taille se fait cependant au détriment du rendement des nanoparticules, comme d'ailleurs dans la majorité des méthodologies de synthèse de nanocristaux. On remarque également que les nanocristaux obtenus sont tétraédriques, contrairement aux nanocristaux synthétisés avec $\text{P}(\text{TMS})_3$.

La dispersité en taille est comparable à celle des nanoparticules synthétisées à partir de $\text{P}(\text{TMS})_3$, ce qui démontre l'intérêt de cette méthodologie par rapport aux synthèses classiques.

III) Etude mécanistique

1) Démarche

Les méthodologies de synthèse d'InP avec $P(NMe_2)_3$ proposées par les groupes de Yang et de Hens (hors synthèse solvothermale) ont plusieurs points communs.^[2,3] Ainsi, toutes deux utilisent l'oleylamine comme solvant, un halogénure d'indium comme précurseur d'indium le dichlorure de zinc $ZnCl_2$ comme additif (souvent en quantité sub-stœchiométrique). Nous avons donc testé séparément l'influence de ces différents paramètres sur la formation d'InP afin de comprendre le rôle de chacun.

Les outils que nous avons utilisés sont la RMN du phosphore, qui permet de suivre l'évolution du précurseur phosphoré, d'observer la formation éventuelle d'intermédiaires réactionnels et de produits phosphorés secondaires, la spectroscopie de masse MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight) et les calculs DFT.

2) Nature du complexe d'indium initial

Le trichlorure d'indium est un acide de Lewis, couramment utilisé en synthèse organique.^[8] La première étape de toutes les synthèses d'InP avec les aminophosphines est la dissolution d' $InCl_3$ dans une amine primaire, une base de Lewis qui va coordonner l'atome d'indium. Nous avons donc étudié par DFT la coordination d' $InCl_3$ en présence d'amines primaires. La fonctionnelle choisie, B3PW91,^[9–11] est souvent utilisée en chimie organométallique et s'est montrée adéquate pour caractériser des complexes d'indium.^[12–14] Pour l'indium, qui est un atome lourd, nous utilisons la base LANL2DZ ECP prenant en compte un potentiel de cœur.^[15–17] Enfin, nous utilisons la base 6-31G* pour les atomes de carbone, azote, phosphore, et chlore, qui est bien adaptée pour les systèmes simples étudiés.^[18]

Les complexes d' $InCl_3$ figurant un atome d'indium hexa- ou heptacoordiné,^[19–22] nous avons envisagé différents modes de coordination, comme indiqué sur la Figure III-1 : avec des chlorures en positions relatives faciale ou méridionale, et avec trois ou quatre molécules d'amine (modélisée par la méthylamine). On observe que les complexes avec les chlorures méridionaux sont plus stables, ce qui est cohérent avec les structures cristallines de la littérature.^[19–22] D'autre part, quand quatre molécules d'amine sont présentes, une de ces molécules se retrouve en dehors de la sphère de coordination de l'indium et est stabilisée par liaison hydrogène. Dans la discussion qui suit, nous considérons donc que l'indium est hexacoordiné : $InCl_3(NH_2R)_3$.

Ainsi, l'oleylamine, solvant de la réaction, est également un ligand d' $InCl_3$. Nous avons donc cherché à comprendre si l'oleylamine avait un rôle supplémentaire dans la réaction de formation des nanocristaux d'InP.

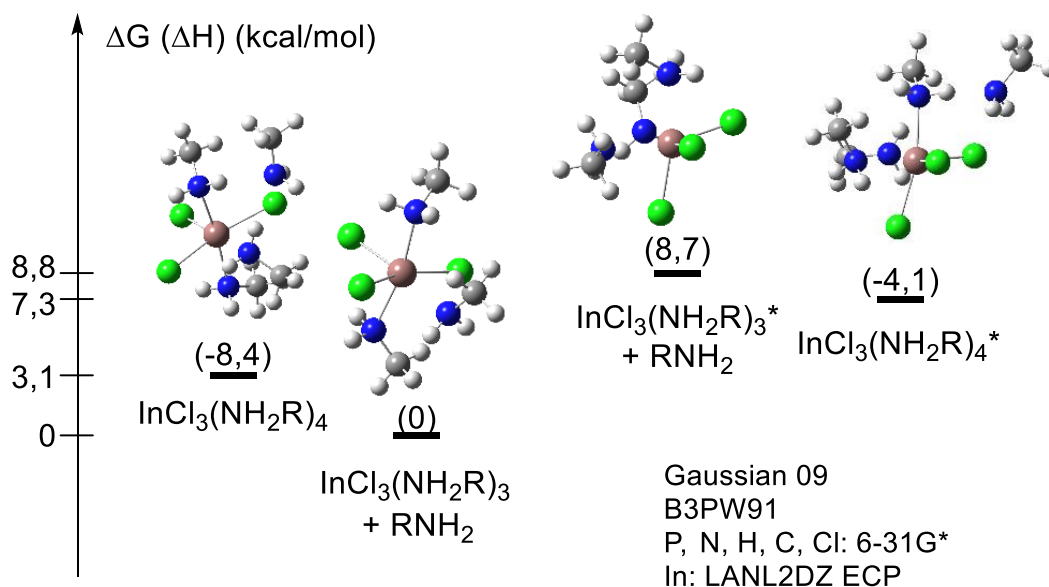


Figure III-1 : Etude par calculs DFT de la coordination d' InCl_3 par la méthylamine

3) Réaction test sans amine primaire

Afin de mettre en évidence le rôle central de l'amine primaire, nous avons essayé de faire réagir $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ avec InCl_3 dans la trioctylamine, sans oleylamine. Après 2 heures de chauffage à 180°C , nous n'observons pas de formation de nanocristaux d'InP. En RMN du phosphore, nous n'observons pas de réaction chimique : seule la résonance de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (**1**, 122 ppm, Figure III-2) est présente. L'amine primaire apparaît déjà à ce stade indispensable à la formation des nanocristaux d'InP.

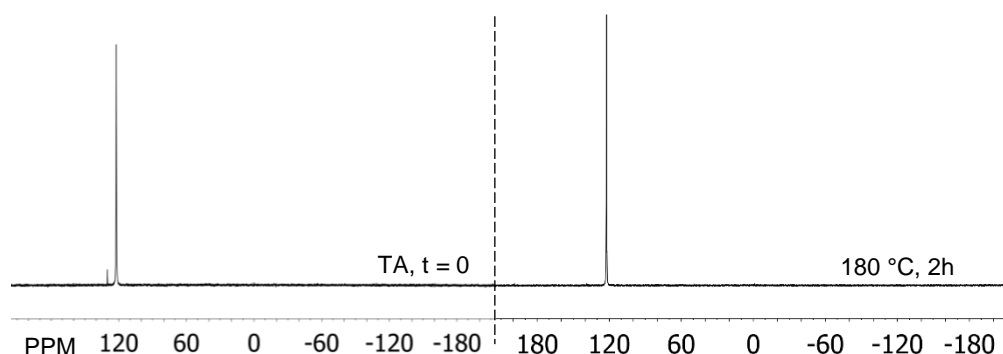


Figure III-2 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et InCl_3 dans la trioctylamine

4) Réaction entre P(NMe₂)₃ et l'oleylamine

a) Sans sels métalliques

On le voit, l'amine primaire joue plusieurs rôles. En chimie du phosphore, les amines sont souvent utilisées comme nucléophiles afin d'effectuer des substitutions nucléophiles sur l'atome de phosphore. On peut donc penser qu'en présence d'un excès d'oleylamine, l'aminophosphine de départ va être substituée par l'oleylamine, comme indiqué sur le Schéma III-1.

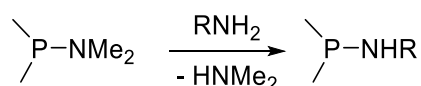


Schéma III-1 : Réaction de transamination

Afin de mettre en évidence cette réaction de transamination, nous avons étudié le devenir de l'aminophosphine P(NMe₂)₃ en présence de deux quantités d'oleylamine différentes : 35 équivalents et 6 équivalents. La réaction est suivie par RMN du phosphore (³¹P et ³¹P{¹H}) ; les résultats sont présentés sur la Figure III-3.

Quand 35 équivalents d'oleylamine sont utilisés, nous observons que P(NMe₂)₃ (**1**, 122 ppm) échange ses groupes diméthylamino avec l'oleylamine (RNH₂) pour former P(NHR)₃ (**2**, 98 ppm). La force motrice de cette réaction est l'évaporation de la diméthylamine, qui est un gaz à la température de réaction (T_{eb} = 7°C). Après réaction à 50°C, on observe un intermédiaire partiellement transaminé à 108 ppm, P(NMe₂)(NHR)₂. Pour parvenir à la substitution totale de **1**, il est nécessaire de chauffer à 100°C et de mettre sous vide le mélange. D'autre part, en même temps que la formation de P(NHR)₃, on observe la formation d'une nouvelle résonance (**3**) à 11,4 ppm, qui est un doublet en RMN phosphore couplée proton : ¹J_{P-H} = 550 Hz. Ce produit est un tautomère de P(NHR)₃, bien décrit dans la littérature.^[23–26] Il s'agit d'un iminophosphorane, HP=NR(NHR)₂ comme indiqué sur la Figure III-3C. Enfin, la formation de **2** et **3** est confirmée par spectroscopie de masse (MALDI-TOF, voir partie expérimentale).

Quand seulement 6 équivalents d'oleylamine sont utilisés, on observe en plus la formation d'autres produits transaminés, **4** et **4'** (respectivement 111 ppm et 183 ppm en RMN ³¹P) contenant des groupes amino pontants, ce qui est cohérent avec des résultats de la littérature.^[27,28] La structure de ces produits est indiquée sur la Figure III-3C. Elle a également été confirmée par spectroscopie de masse.

Sachant que, sans amine primaire, la réaction de formation de nanocristaux d'InP ne fonctionne pas, on peut donc affirmer à ce stade que la première étape du mécanisme réactionnel est une réaction de transamination.

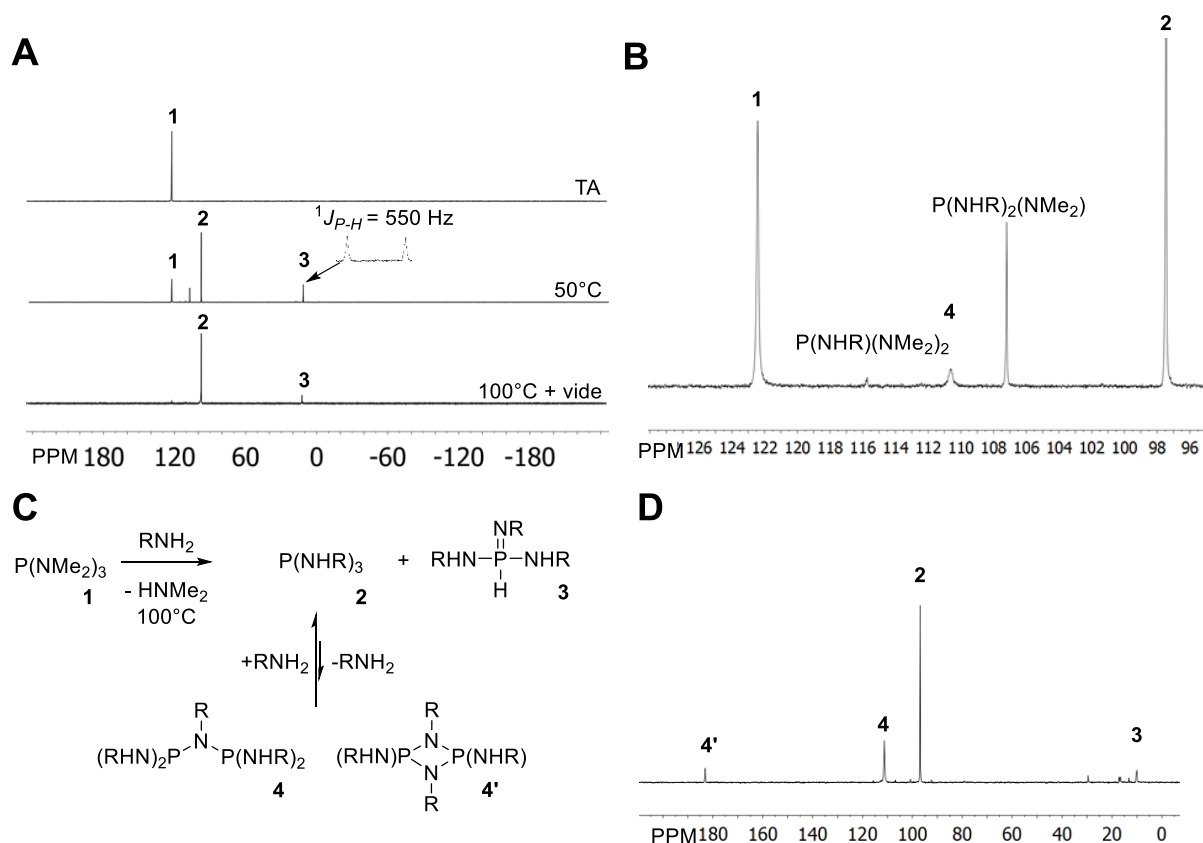


Figure III-3 : A) Suivi RMN 1H { 1P } (insert : 1P) de la réaction entre $P(NMe_2)_3$ et 35 équivalents d'oleylamine ; B) Zoom sur le spectre obtenu après chauffage à $50^\circ C$; C) Produits de transamination obtenus par la réaction de $P(NMe_2)_3$ avec l'oleylamine ; D) Spectre RMN 1H { 1P } du mélange entre 2, 3, 4 et 4' après réaction entre $P(NMe_2)_3$ et 6 équivalents d'oleylamine

En nous appuyant sur des calculs théoriques, nous avons étudié l'équilibre entre les espèces **2** et **3**. En effet, si **2** apparaît comme largement majoritaire, on ne peut exclure à ce stade l'importance de **3** dans le mécanisme de formation des nanocristaux d'InP. Nous avons ainsi commencé par calculer les énergies relatives des espèces **2** et **3** (pour $R = CH_3$) : comme indiqué sur la Figure III-4, **2** est plus stable que **3** de 15 kcal/mol. Cette différence d'enthalpie libre indique que les deux espèces ne sont pas en équilibre dans les conditions étudiées ; en effet, si elles l'étaient, l'espèce **3** ne serait pas observée en RMN.

Nous avons donc calculé la barrière d'énergie entre les espèces **2** et **3**. Nous avons ainsi cherché l'état de transition de cette prototropie de trois manières différentes : par un processus intramoléculaire et en faisant intervenir une ou deux molécule(s) d'amine externe(s). Le processus prenant en compte deux molécules d'amine est le plus favorable cinétiquement : la barrière énergétique est 39,0 kcal/mol contre 47,6 kcal/mol avec une molécule d'amine, ou 62,0 kcal/mol dans le cas intramoléculaire. A noter que, lorsque l'on prend en compte les molécules d'amines, ΔG est nettement supérieure à ΔH (21,3

kcal/mol de différence avec deux amines, 11,0 kcal/mol avec une). Cela est dû au coût entropique consistant à rassembler trois (ou deux) molécules dans un espace restreint.

Cette tautomérisation aminophosphine/iminophosphorane a été étudiée de manière théorique dans la littérature sur des systèmes similaires.^[23–26] Les résultats sont résumés dans le Tableau III-1.

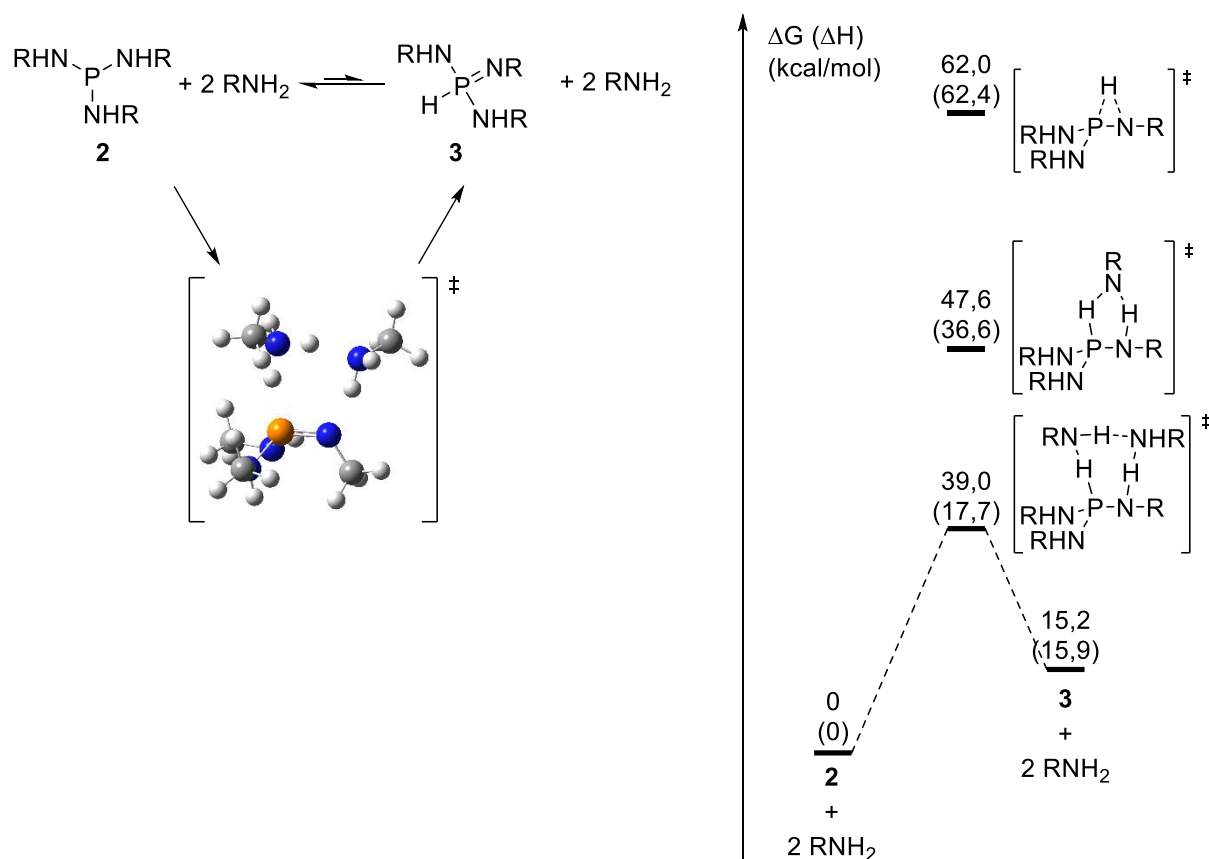


Figure III-4 : Équilibre tautomérique entre 2 et 3 calculé par DFT (pour R= CH₃)

Système étudié	Niveau de théorie	Aminophosphine (ΔE, kcal/mol)	Iminophosphorane (ΔE, kcal/mol)	E.T. (ΔE, kcal/mol)	Réf.
NH ₂ PH ₂ /HNPH ₃	MP4/6-31G*	0	29,7	79,7	[23]
((CH ₃) ₂ N) ₂ PNH ⁻ /((CH ₃) ₂ N ₂)HP) ⁻ N ⁻	B3LYP/SBK(d+diff)	23,4	0	NA	[24,25]
NH ₂ PHR/HNPH ₂ R	CCSD(T)/ cc-pVQZ	0	25,5-26,2	NA	[26]

Tableau III-1 : Equilibres de tautomérisation calculés dans la littérature

Les bases et fonctionnelles différentes utilisées dans ces études rendent la comparaison des valeurs délicates. On remarque cependant que la forme aminophosphine est favorisée, sauf quand l'aminophosphine est déprotonée une fois.^[24,25]

A noter que nos calculs ont été effectués en phase gaz, sans prise en compte du solvant de la réaction, alors même que nous faisons intervenir des molécules d'amine dans l'état de transition. Ce choix se justifie par les conditions expérimentales : nous avons au plus 35 équivalents d'oleylamine par rapport à $P(NMe_2)_3$, ce qui ne constitue pas un grand excès. D'autre part, l'oleylamine-même est un solvant très particulier : c'est un tensioactif (fonction amine polaire, longue chaîne aliphatique apolaire) assez différent des solvants classiquement modélisables dans les calculs DFT (butylamine par exemple).

En conclusion, la barrière d'activation minimale calculée indique que les deux tautomères ne sont pas en équilibre à température ambiante. Cela nous mène donc à formuler l'hypothèse suivante : les deux tautomères **2** et **3** sont formés pendant l'étape de transamination et l'équilibre qui tend vers la formation de **2** n'est pas atteint dans les conditions étudiées jusqu'ici.

b) En présence de sels métalliques

Nous avons également effectué expérimentalement la transamination en présence d' $InCl_3$ et $ZnCl_2$ afin de nous rapprocher des conditions réelles de réaction. Nous avons alors remarqué l'absence de coordination des différentes aminophosphines sur les sels métalliques : les déplacements chimiques de **2** et **3** en RMN du phosphore sont les mêmes avec $InCl_3$ et/ou $ZnCl_2$. Cela indique que l'oleylamine est un meilleur ligand pour $InCl_3/ZnCl_2$ que les aminophosphines.

Ce résultat a pu être rationalisé par des calculs DFT : comme indiqué sur la Figure III-5 nous avons envisagé la coordination de l'atome d'indium par **2** ou **3** selon différents modes :

- i) Via coordination de l'atome de phosphore de **2** (composés **A_I** et **A_I'**)
- ii) Via coordination d'un atome d'azote de **2** (composé **A_{II}**, **A_{II}'**, **A_{II}''**)
- iii) Via coordination d'un atome d'azote de **3** (composés **A_{III}**, **A_{III}'**, **A_{III}''**)

En effet, en partant d' $InCl_3(NH_2R)_3$, différentes substitutions par **2** et **3** sont possibles : le phosphore ou l'azote coordonnant peut être en position axiale par rapport aux chlorures (**A_I**, **A_{II}**, **A_{III}**, **A_{III}''**) ou équatoriale (**A_I'**, **A_{II}'**, **A_{III}'**). Il apparaît que la substitution de l'amine en position axiale est plus favorable dans tous les cas. Dans les complexes **A_{II}** et **A_{III}** (substituant axial) l'optimisation de la structure mène à la décoordination d'une molécule d'amine, qui est alors stabilisée par la formation de liaisons hydrogène. Nous avons également considéré la coordination via deux atomes d'azote de **2** (**A_{II}''**). On observe dans ce cas que ΔG est inférieur à ΔH de 10,1 kcal/mol. Cela est dû au fait que le complexe **A_{II}''** a été optimisé avec une seule molécule d'amine et non deux comme pour les autres complexes, ce qui influe nécessairement sur ΔS .

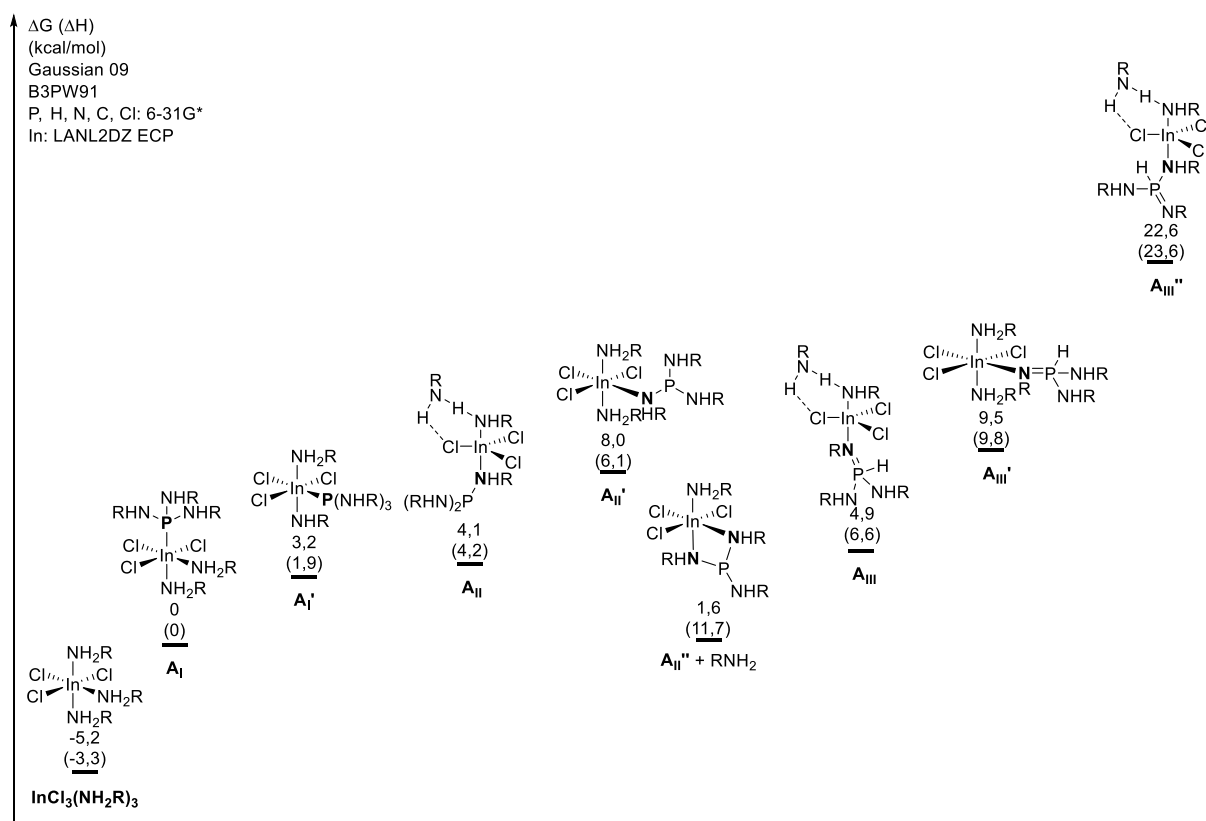


Figure III-5 : différents modes de coordination des aminophosphines sur $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{R})_2$

L'espèce calculée la plus stable est le complexe A_I , dans lequel l'aminophosphine coordine l'atome d'indium via son atome de phosphore et de manière axiale au plan des chlorures.

Cependant, dans tous les cas, la substitution d'une molécule d'amine par **2** est un processus endergonique ($\Delta G[\text{A}_I] = 5,2$ kcal/mol par rapport à $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$), comme résumé sur le Schéma III-2. Ces résultats rationalisent donc l'absence de coordination observée par RMN du phosphore.

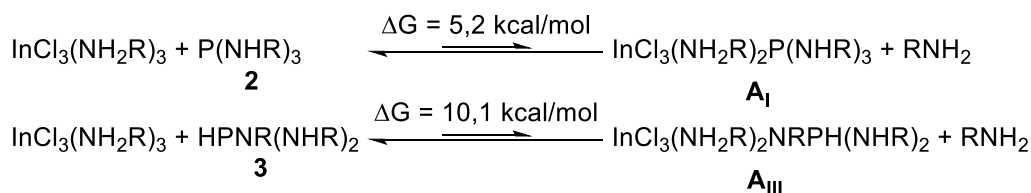


Schéma III-2 : Substitution, endergonique, d'une amine de la sphère de coordination d' $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{R})_3$ par **2 ou **3****

Bien que la coordination par **2** ou **3** ne soit pas favorable, nous avons remarqué que la présence de sels métalliques catalyse la réaction de transamination, comme indiqué dans le Tableau III-2. Ainsi, nous avons comparé la cinétique de transamination de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ par l'oleylamine avec et sans InCl_3 dissous en solution.

Ratio InCl_3 : $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: OLA	Pourcentage de transamination ¹		
	15 min	60 min	20 h
0 : 4 : 35	1 %	3 %	57 %
1 : 4 : 35	30 %	66 %	97 %

Tableau III-2 : Effet de la présence d' InCl_3 sur la transamination. Réaction effectuée dans un tube d'Young à 85°C sous vide dynamique

Nous avons également remarqué que le ratio entre les espèces aminophosphines (**2**, **4**, **4'**) et iminophosphorane (**3**) dépendait de la quantité de sels métalliques dissous. Ainsi, nous avons étudié ce ratio dans différentes conditions :

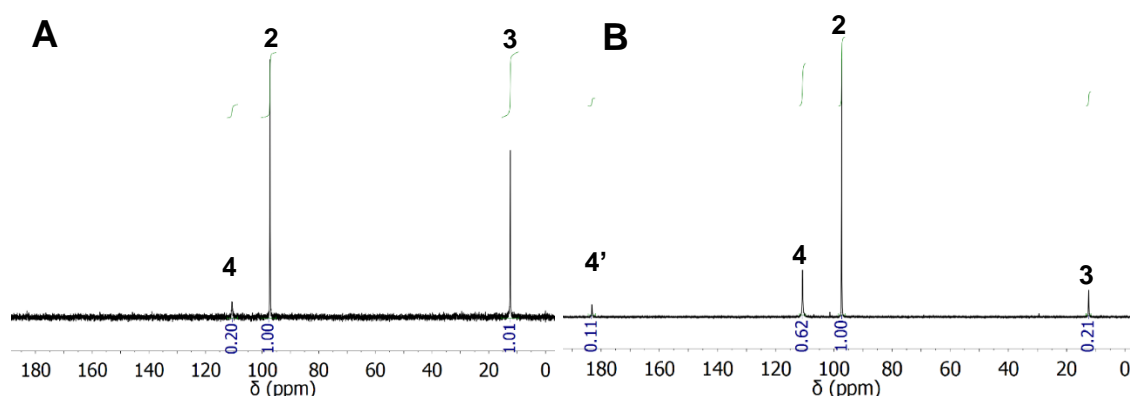
- i) Avec InCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, OLA (ratio 1:2:35)
- ii) Avec InCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, OLA (ratio 1:4:35)
- iii) Avec ZnCl_2 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, OLA (ratio 1:4:35)
- iv) Avec InCl_3 , ZnCl_2 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, OLA (ratio 1:1:4:35)

La transamination est effectuée par chauffage à 85°C dans un tube d'Young sous-vide actif pendant une nuit. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-3 et les spectres des réactions (i) et (ii) sont présentés sur la Figure III-6.

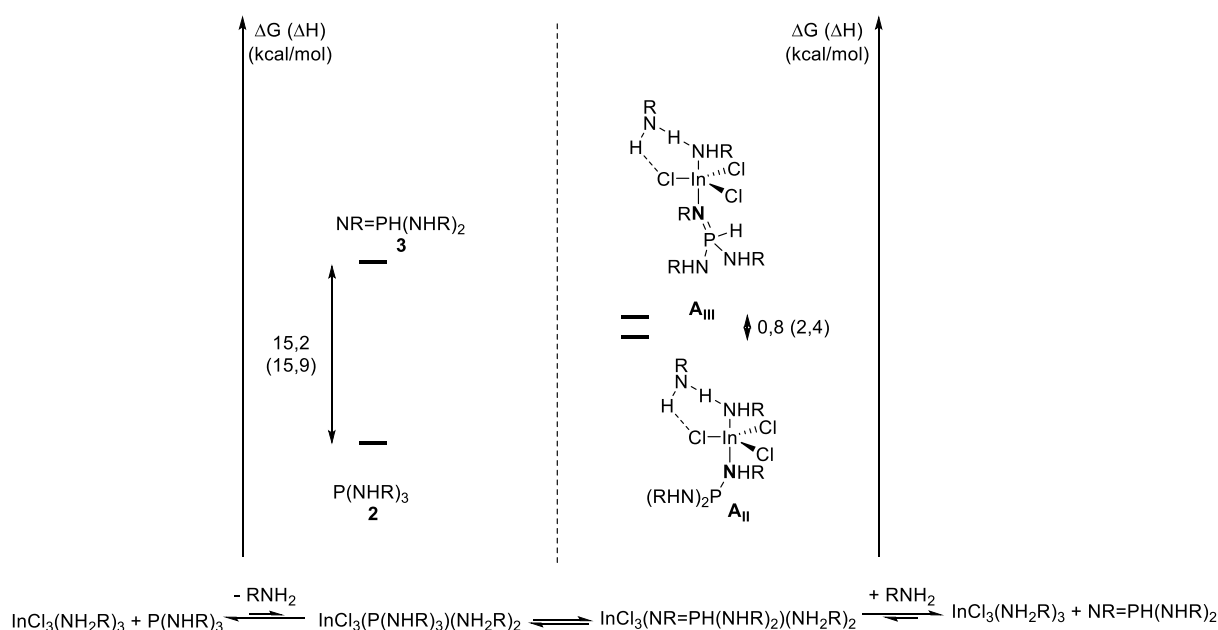
Réaction	InCl_3	ZnCl_2	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	OLA	Ratio (2 + 4 + 4') : 3
i	2	0	4	70	55:45
ii	1	0	4	35	92:8
iii	0	1	4	35	96:4
iv	1	1	4	35	78:22

¹ Le pourcentage de transamination est défini comme le rapport entre la somme des intensités des produits transaminés **2**, **3**, **4**, **4'**, et la somme des intensités de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHR})$ $\text{P}(\text{NMe}_2)(\text{NHR})_2$.

Tableau III-3 : Effets des sels de zinc et d'indium sur les produits de transamination


 Figure III-6 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenus après chauffage à 85°C dans un tube d'Young sous vide actif : A) Réaction (i) ; B) Réaction (ii)

Il apparaît ainsi que, plus le ratio sels métalliques/ $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ est important, plus la proportion de la forme iminophosphorane **3** est importante par rapport aux formes aminophosphines. Cette observation est cohérente avec l'étude théorique sur la coordination d' InCl_3 par les aminophosphines : les composés **A_{II}** et **A_{III}** sont en effet très proches en termes d'enthalpie libre ($\Delta G = 0,8$ kcal/mol contre 15,2 en dehors de la sphère de coordination de l'indium ; voir Figure III-7). Ainsi, la différence de stabilité entre **2** et **3** devient quasiment nulle dans la sphère de coordination de l'indium. Par ailleurs, on observe que, dans des conditions proches des conditions réelles de synthèse, c'est-à-dire en présence d'un équivalent d' InCl_3 et de ZnCl_2 , les espèces **2** et **3** sont présentes dans des quantités similaires.


 Figure III-7 : Comparaison des différences d'enthalpie libre entre **2** et **3** dans la sphère de coordination de l'indium et en dehors

En conclusion, il apparaît que la première étape de formation des nanocristaux d'InP est la transamination de $P(NMe_2)_3$ avec l'oleylamine. En présence d'un excès important d'oleylamine, cette réaction produit deux produits transaminés, **2** et **3**. Par ailleurs, cette réaction de transamination est catalysée par $InCl_3$ et $ZnCl_2$. La présence de ces sels métalliques influe de manière importante sur les proportions entre les espèces transaminées.

5) Formation de nanocristaux d'InP : description thermodynamique

Jusqu'ici, lorsque nous avons mis en présence $InCl_3$, $P(NMe_2)_3$ et l'oleylamine, la température maximale de chauffage a été de 85°C. Dans ces conditions, la solution reste transparente et nous n'observons pas de formation de nanocristaux d'InP. Afin d'observer la formation de nanocristaux d'InP, il faut donc chauffer à une température supérieure. Pour ce faire, le mélange des produits **2** et **3** est préformé dans un tube RMN d'Young en chauffant sous vide à 85°C pendant une nuit en présence d' $InCl_3$. Ensuite, le tube est chauffé à 180°C pendant 30 minutes. Après quelques minutes à 180°C, nous observons que le mélange commence à s'obscurcir, indiquant la formation des nanocristaux d'InP. En même temps que la conversion des précurseurs **2** et **3**, une nouvelle résonance dans le spectre $^{31}P\{^1H\}$ à 30 ppm est observée (espèce **5**, voir Figure III-8B). Le spectre RMN phosphore couplé proton indique qu'il n'y a pas de liaison P-H dans le composé **5**. Les seules autres espèces observées sont les composés **2**, **3**, **4** et **4'** : aucun intermédiaire réactionnel ou cluster n'est observé en RMN du phosphore, contrairement aux synthèses basées sur l'utilisation de $P(TMS)_3$.^[29]

Le déplacement chimique $^{31}P\{^1H\}$ de **5** peut correspondre à un fragment P(V) tétracoordiné. Afin de caractériser cette espèce, une goutte du mélange réactionnel est analysée par spectrométrie MALDI-TOF. Le spectre comporte un pic correspondant à un m/z de 1096 g/mol, qui est cohérent avec un fragment $P(NHR)_4^+$ ($R = C_{18}H_{35}$). Ces éléments montrent donc que la formation des nanocristaux d'InP s'accompagne de la formation du sel de phosphonium **5**.

La caractérisation de cette espèce **5** permet d'écrire une réaction équilibrée pour la formation des nanocristaux d'InP, comme indiqué sur la Figure III-8A : $InCl_3$ réagit avec quatre équivalents de $P(NMe_2)_3$ et 12 équivalents de RNH_2 pour former un équivalent d'InP et trois équivalents de $P(NHR)_4Cl$ (**5**). On observe alors que l'aminophosphine joue alors un double rôle, celui de la source de phosphore et celui de réducteur. En effet, en termes d'état d'oxydation du phosphore, en partant d'espèces d'In(III) et de P(III), il est nécessaire de former trois équivalents d'espèces P(V) par équivalent d'InP.

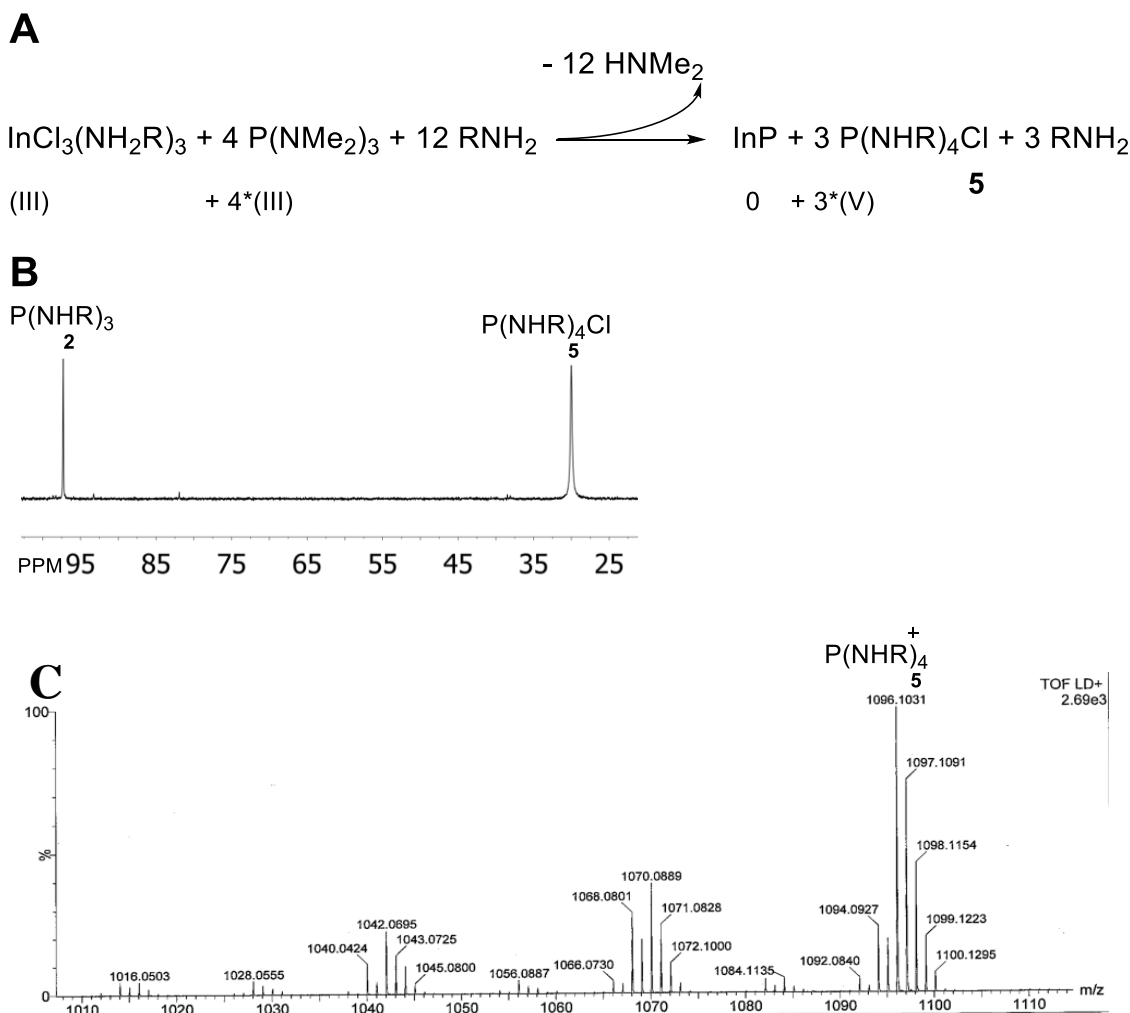


Figure III-8 : A) Equation bilan de la réaction de formation des nanocristaux d'InP et du sel de phosphonium avec indication des états d'oxydation ; B) Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après chauffage à 180°C et formation de nanocristaux d'InP; C) Spectre MALDI-TOF du mélange réactionnel indiquant la présence de 5.

A ce stade, nous avons donc obtenu une description thermodynamique de la réaction ; il reste donc encore à proposer un chemin réactionnel raisonnable (description cinétique) qui puisse rationaliser la formation de nanocristaux d'InP. Plus précisément, à chaque liaison simple P-In formée, on forme un équivalent de $\text{P}(\text{NHR})_4\text{Cl}$, ce qui revient au transfert formel d'un fragment « RNHCl » à une molécule d'aminophosphine, comme indiqué sur le Schéma III-3. Nous allons donc proposer donc un mécanisme basé sur la chimie du phosphore, étayé par des calculs théoriques et des expériences.

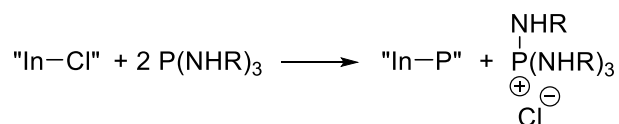


Schéma III-3 : Transfert formel du groupement "NHRCI" et formation d'une liaison P-In

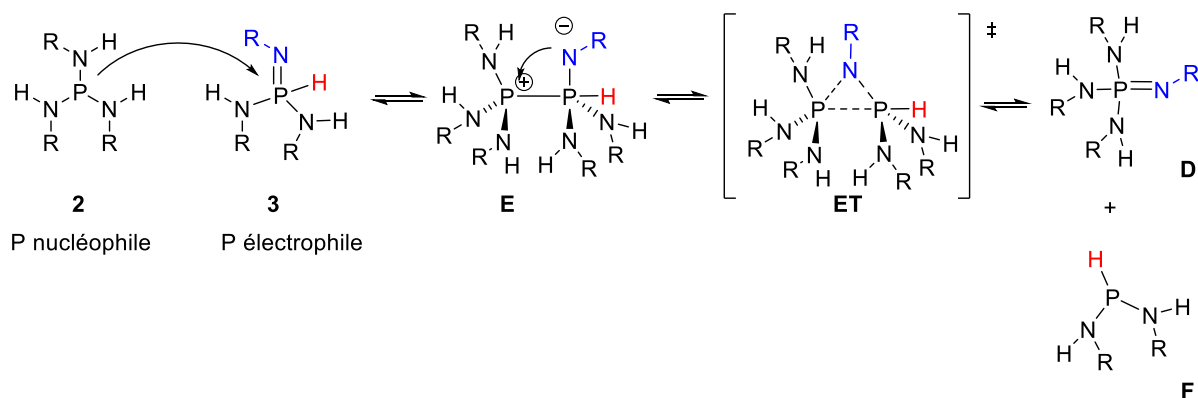
6) Première liaison P-In : proposition mécanistique

Nous avons vu précédemment que la transamination de $P(NMe_2)_3$ par l'oleylamine en présence de sels d'indium et de zinc mène à la formation de **2** et **3** dans des proportions semblables. Nous proposons donc un mécanisme en deux étapes dans lesquelles **2** et **3** jouent un rôle distinct dans la formation de la première liaison P-In, comme indiqué sur le Figure III-9.

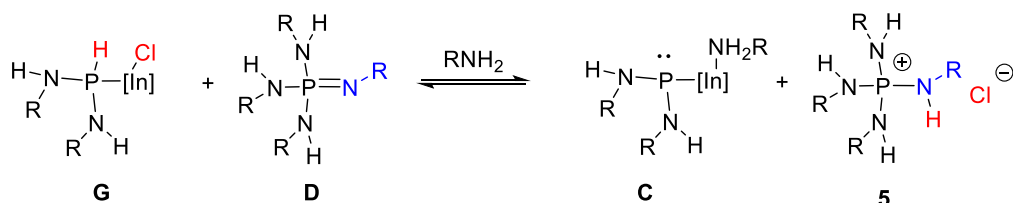
La première étape consiste à transférer le groupement « NR » de l'iminophosphorane **3** à **2**. Nous avons d'abord envisagé l'approche de l'atome de phosphore de **2**, portant un doublet non liant, sur l'atome de phosphore de **3** qui est électrophile du fait de la fonction iminophosphorane, pour former l'intermédiaire **E**. La formation de l'iminophosphorane **D** et de la diaminophosphine **F** passe par un état de transition **ET**.

La seconde étape implique la coordination de l'aminophosphine **E** sur $InCl_3(NH_2R)_2$, formant le complexe **G**. Ensuite, en présence de l'iminophosphorane **D**, qui est une base forte,^[30,31] et d'une molécule d'amine, l'élimination d'HCl a lieu, formant le complexe **C** qui comporte une liaison P-In covalente.

Etape 1 : formation d'une diaminophosphine et d'un iminophosphorane



Etape 2 : formation de la liaison P-In



$[In] = InCl_2(NH_2R)_2$

Figure III-9 : Mécanisme en deux étapes menant à la formation d'une liaison P-In covalente

Ce mécanisme est justifié par des calculs DFT et des expériences. En ce qui concerne l'étape 1, nous avons calculé deux géométries possibles pour l'intermédiaire **E**, **E1** et **E2**, qui se situent respectivement à 33,9 et 41,3 kcal/mol au-dessus des réactifs, comme indiqué sur la Figure III-10. Au vu de cette différence d'enthalpie libre, seul l'intermédiaire **E1** est considéré pour la suite des calculs.

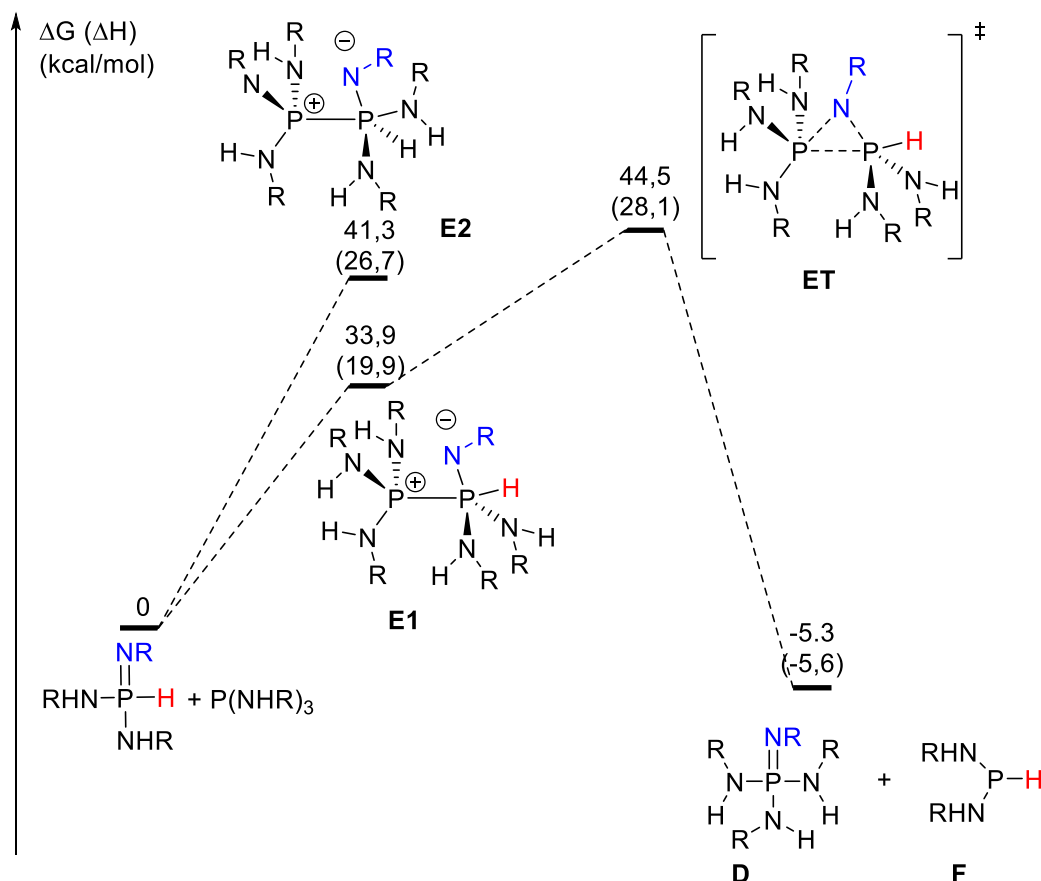


Figure III-10 : Mécanisme de transfert du nitrène "NR" calculé par DFT

L'état de transition **ET** menant à la formation de **D** et **F** a pu être calculé et se situe à 11,6 kcal/mol au-dessus de l'intermédiaire **E1**. Cette première étape apparaît comme endergonique (-5,3 kcal/mol). On observe une différence importante entre ΔH et ΔG dans les cas des intermédiaires **E1** et **E2** et dans le cas de l'état de transition **ET** (de 14,0 à 16,4 kcal/mol), ce qui correspond à une différence importante d'entropie. En effet, les deux molécules de départ, **2** et **3** ont été optimisées séparément alors que dans l'intermédiaire et l'état de transition, ces deux molécules sont liées, et donc ont un nombre moins important de degrés de liberté soit une entropie plus faible, et donc ΔG est supérieure à ΔH .

Cette étape a également été calculée dans la sphère de coordination de l'indium : **3** coordine l'indium via l'atome d'azote, et une aminophosphine **2** s'approche de l'atome de phosphore. L'état de transition a été calculé : la barrière d'activation obtenue est alors de 48,6 kcal/mol, ce qui est supérieur à la réaction hors de la sphère de coordination de l'indium, ce qui est possible car l'amine est un meilleur

ligand que la phosphine. Cette observation peut se comprendre en observant la structure de l'état de transition (Figure III-11) : une partie de la densité électronique autour de l'atome d'azote est impliquée dans la coordination de l'indium, ce qui rend le transfert vers l'atome de phosphore de l'aminophosphine **2** moins favorable.

Par ailleurs nous avons essayé d'effectuer le transfert du nitrène « NR » sur l'atome de phosphore de l'intermédiaire du composé **A_I**, comme indiqué sur le Schéma III-4. Ce chemin réactionnel n'est pas apparu comme productif à cause de la tetracoordination initiale de l'atome de phosphore d'**A_I**, qui empêche le transfert du nitrène. Ainsi, il apparaît que l'étape de transfert du nitrène « NR » est plus favorable en dehors de la sphère de coordination de l'indium.

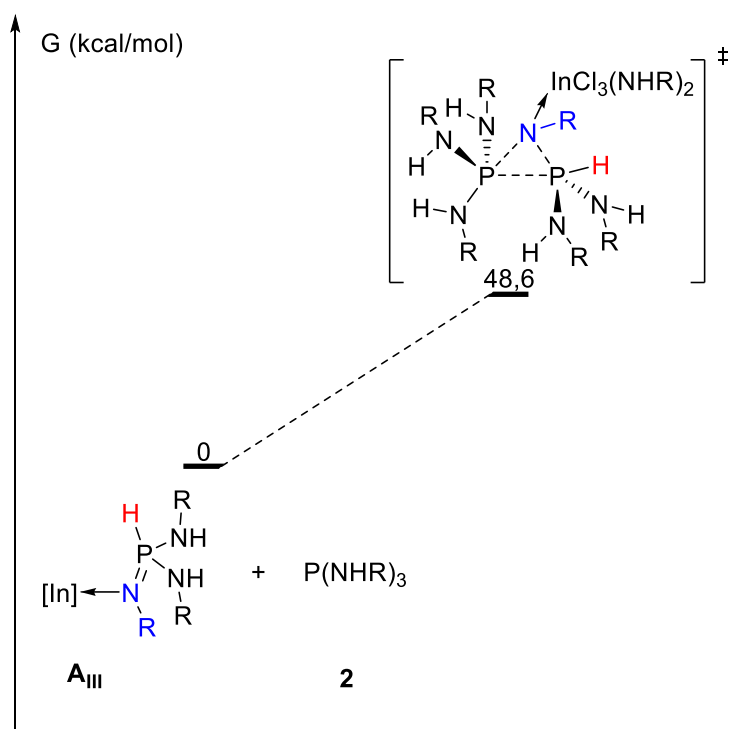


Figure III-11 : calcul DFT de l'état de transition dans la sphère de coordination de l'indium

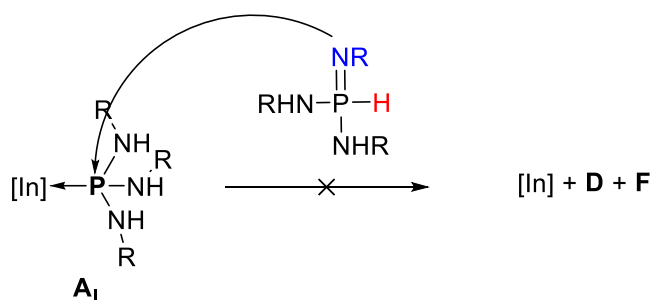


Schéma III-4 : approche impossible dans la sphère de coordination de l'indium

En conclusion, cette première étape mène à la formation du diaminophosphine, $(\text{RNH}_2)_2\text{P-H}$ et d'un iminophosphorane $\text{RN}=\text{P}(\text{NHR})_3$. Les calculs DFT indiquent que cette étape est favorable thermodynamiquement, mais cinétiquement difficile. Ceci est compatible avec le fort chauffage (180°C - 220°C) nécessaire pour synthétiser les nanocristaux d'InP. Les barrières d'activation ΔG calculées sont probablement surévaluées ; en effet, le mécanisme faisant intervenir deux molécules distinctes, leur rencontre en phase gaz est hautement improbable (coût entropique élevé) ; dans ces conditions, la l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger est peut-être plus pertinente ; sa valeur, environ 28 kcal/mol, est d'ailleurs raisonnable vu les conditions de réaction.

Afin d'étudier la seconde étape, nous avons adopté un modèle expérimental. Ainsi nous avons fait réagir un iminophosphorane commercial, le *tert*-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane (**6**, $\delta_{\text{P}} = -10,3$ ppm) avec la dicyclohexylphosphine (HPCy_2 , **7**, $\delta_{\text{P}} = -27,8$ ppm, $J_{\text{P-H}} = 194$ Hz) dans le THF (Figure III-12).

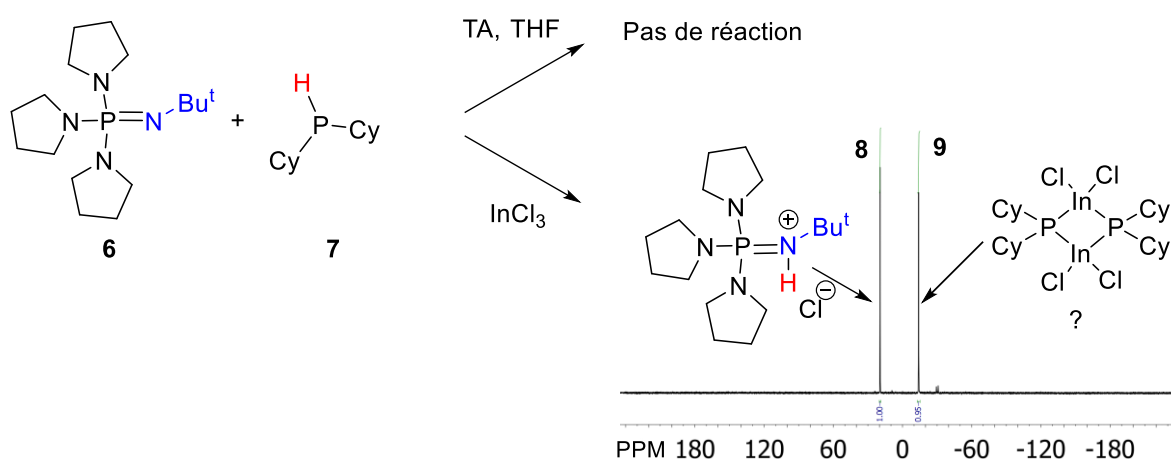


Figure III-12 : Réaction entre un iminophosphorane, une phosphine secondaire et InCl_3

A température ambiante, aucune réaction n'est observée entre ces deux espèces. En revanche, lorsque l'on rajoute InCl_3 au mélange, on observe la formation instantanée de deux produits en RMN du phosphore, caractérisés par deux singulets à 21,2 ppm et -12,5 ppm. Le produit à 21,2 ppm, **8**, que nous avons déjà observé, correspond à l'imino-phosphorane protoné. Le second produit, **9**, n'a pas encore été séparé, purifié et caractérisé, mais nous proposons une structure sur la base de complexes similaires obtenus à partir de silylphosphines (Figure III-12).^[32,33] La formation du produit **8** prouve clairement que la présence d'une base forte permet d'éliminer HCl à partir des fonctions P-H et In-Cl pour créer une liaison covalente $\text{Cl}_2\text{In-PCy}_2$. Enfin, cette réaction semble être réversible. En effet, l'ajout de 50

équivalents de pyridine entraîne la précipitation d'un complexe d' InCl_3 et la formation des réactifs **6** et **7**.

La thermodynamique de cette réaction a été rationalisée par calculs DFT, en modélisant le solvant par la méthode PCM (Polarizable Continuum Model)^[34] comme indiqué sur la Figure III-13 : l'enthalpie libre de la réaction est de -9,6 kcal/mol ($\Delta H = -0,4$ kcal/mol). La différence de 9,2 kcal/mol entre ΔH et ΔG s'explique par un nombre différent de molécules entre les réactifs (1 molécule) et les produits (1,5 molécules) : la réaction produit formellement 0,5 molécule, donc ΔS est positive et $\Delta H (= \Delta G + T \Delta S)$ est supérieure à ΔG . Cette différence modérée d'enthalpie est tout à fait compatible avec la réversibilité de la réaction observée.

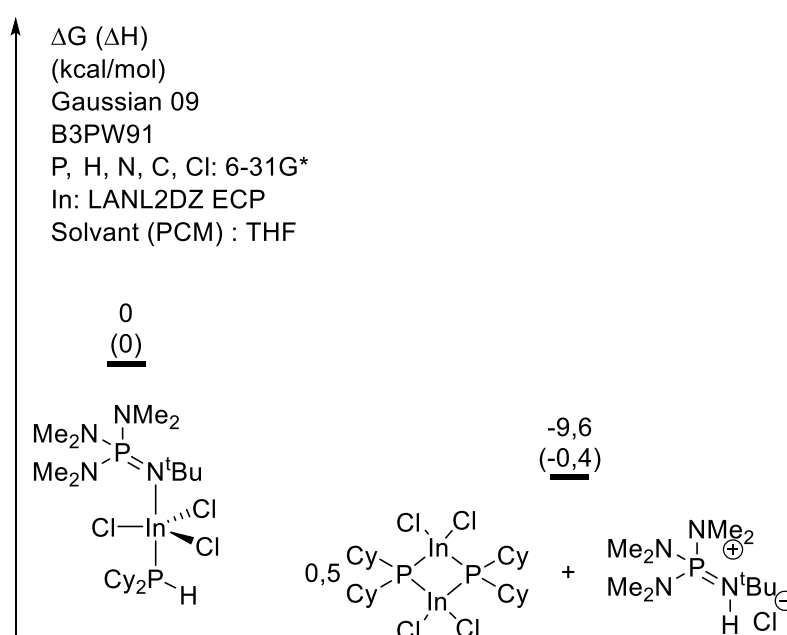


Figure III-13 : Calculs DFT rationalisant la formation de **9**

Par ailleurs, la réaction étant instantanée à température ambiante, cela indique que l'étape cinétiquement déterminante est la première étape, soit le transfert du nitrène « NR ».

En conclusion de cette partie, en nous appuyant sur des calculs DFT et un système moléculaire modèle, nous proposons un mécanisme pour la formation de la première liaison covalente P-In. Ce mécanisme est cohérent avec la nécessité d'un chauffage fort (180°C-220°C).

7) Etapes suivantes

Nous avons jusqu'ici abordé uniquement la question de la formation de la première liaison P-In. Pour former des nanocristaux d'InP, il faut cependant que le complexe **C** continue à réagir. Ce complexe comporte deux centres réactifs : l'atome d'indium et l'atome de phosphore. Afin de former des nanocristaux d'InP, il est nécessaire que ces deux centres réagissent avec respectivement des aminophosphines et des complexes de chlorure indium, comme indiqué sur la Figure III-14. Dans la mesure où aucun intermédiaire réactionnel n'est observé par RMN, toutes ces étapes ont nécessairement une énergie d'activation moins élevée que celle calculée pour la première étape. Nous avons effectué une étude préliminaire des étapes moléculaires suivantes menant à la formation de nanocristaux d'InP.

La réaction **a**, dans laquelle **C** réagit avec un complexe de chlorure d'indium via son atome de phosphore est divisée en plusieurs étapes élémentaires : une étape de tautomérisation de **C** pour former **C'**, puis le transfert du groupement « NR » de **C'** à une molécule d'aminophosphine, pour former le complexe **G** et l'imino-phosphorane **D** et enfin la formation d'un complexe **H** contenant deux liaisons P-In et le sel de phosphonium **5**. La réaction **b** consiste, quant à elle, à faire réagir une phosphine secondaire avec **C** en présence de l'imino-phosphorane **D**, formant un complexe **J**, qui contient également deux liaisons P-In.

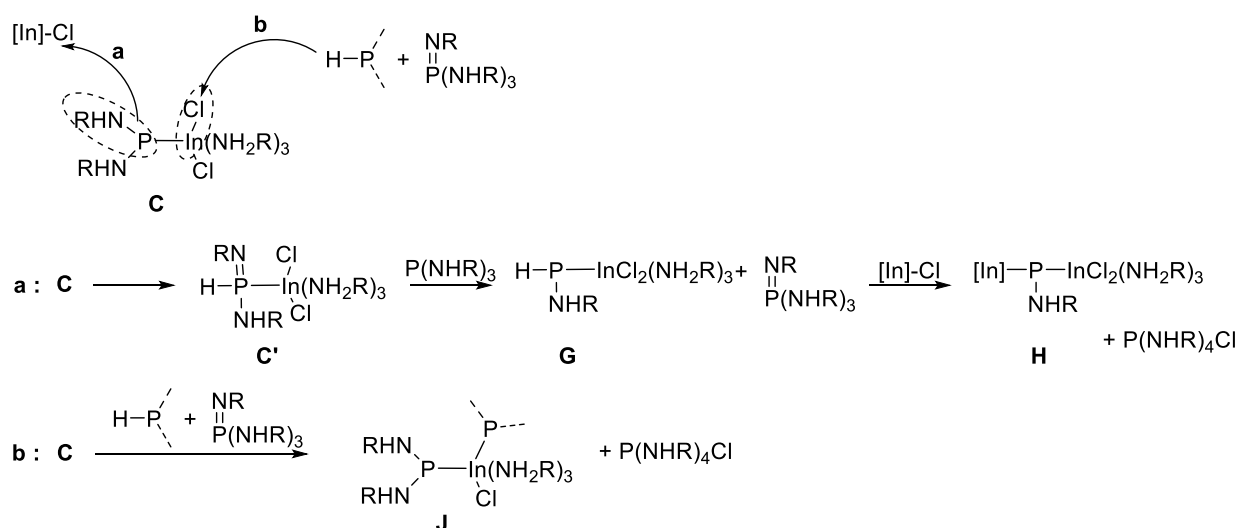


Figure III-14 : réactivité de **C**

Nous avons commencé à modéliser la réaction **a**. Ainsi, nous avons calculé la différence d'enthalpie libre entre les deux tautomères **C** et **C'** (Figure III-15) : 12,3 kcal/mol, en faveur de **C**. Cependant, la différence s'inverse si l'on considère la coordination avec $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{R})_3$ (**K** et **K'**), ce qui indique que la tautomérisation du phosphore lié de manière covalente à l'indium peut être favorable. Cela permet d'envisager un transfert de nitrène vers une molécule d'aminophosphine puis la formation d'une liaison P-In supplémentaire. Cette étude préliminaire indique donc que, quelque soit le substituant au phosphore (azote ou indium), le transfert de nitrène est possible. Une étude plus poussée montrant notamment que

les barrières d'activation successives sont moins élevées que celle calculée précédemment rationaliserait complètement le mécanisme proposé.

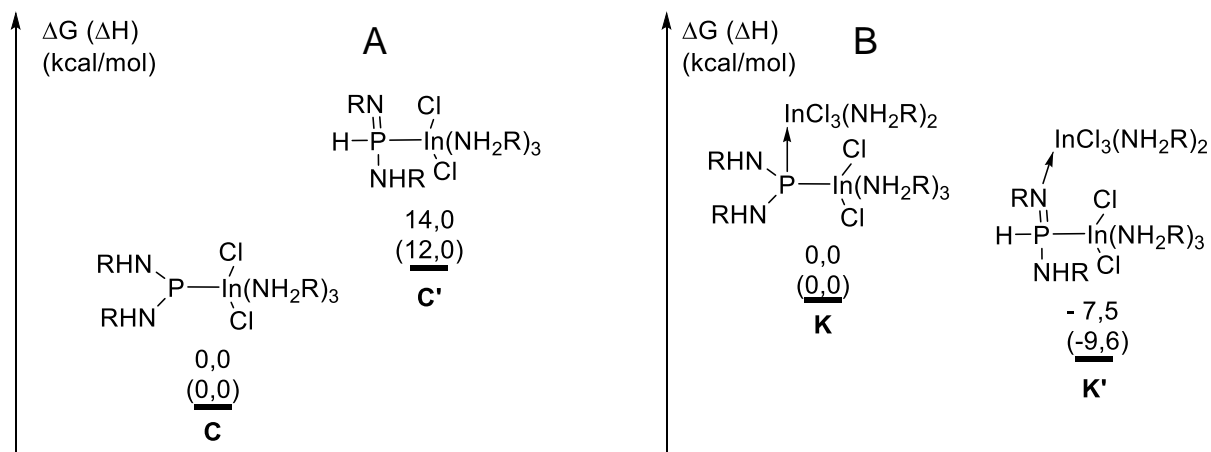


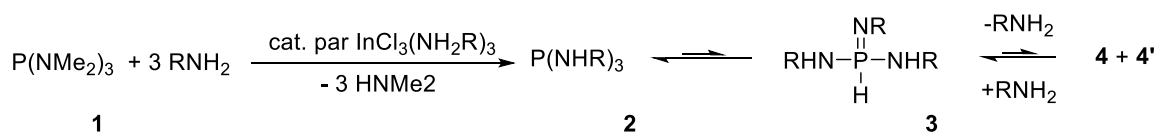
Figure III-15 : Différence d'enthalpie libre entre (A) C et C ' ; (B) K et K'

8) Bilan et comparaison avec la littérature

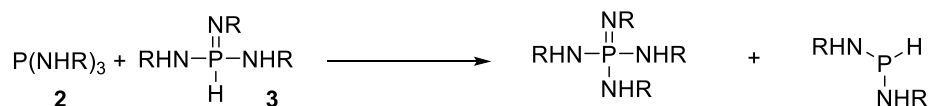
a) Bilan

Le mécanisme proposé pour la formation des nanocristaux d'InP repose fondamentalement sur la chimie des aminophosphines. Ainsi, le précurseur initial $P(NMe_2)_3$ ne réagit pas directement avec le précurseur d'indium mais est d'abord transaminé pour former les produits **2** et **3**. La caractérisation du sel de phosphonium **5**, co-produit de la réaction de formation des nanocristaux d'InP, permet également le double rôle des précurseurs phosphorés : à la fois source de phosphore et réducteur. Nous avons également proposé un mécanisme moléculaire, appuyé par des calculs DFT, qui met en jeu les deux tautomères **2** et **3**. Ce mécanisme est résumé sur le Figure III-16.

Transamination



Transfert du nitrène



Formation d'InP et du sel de phosphonium

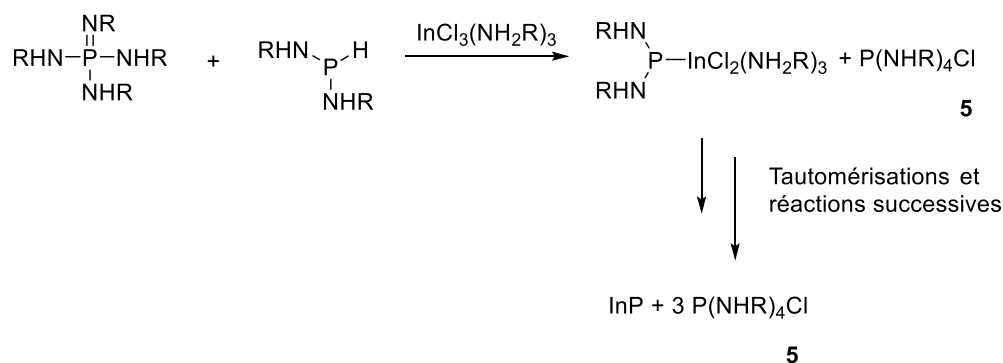
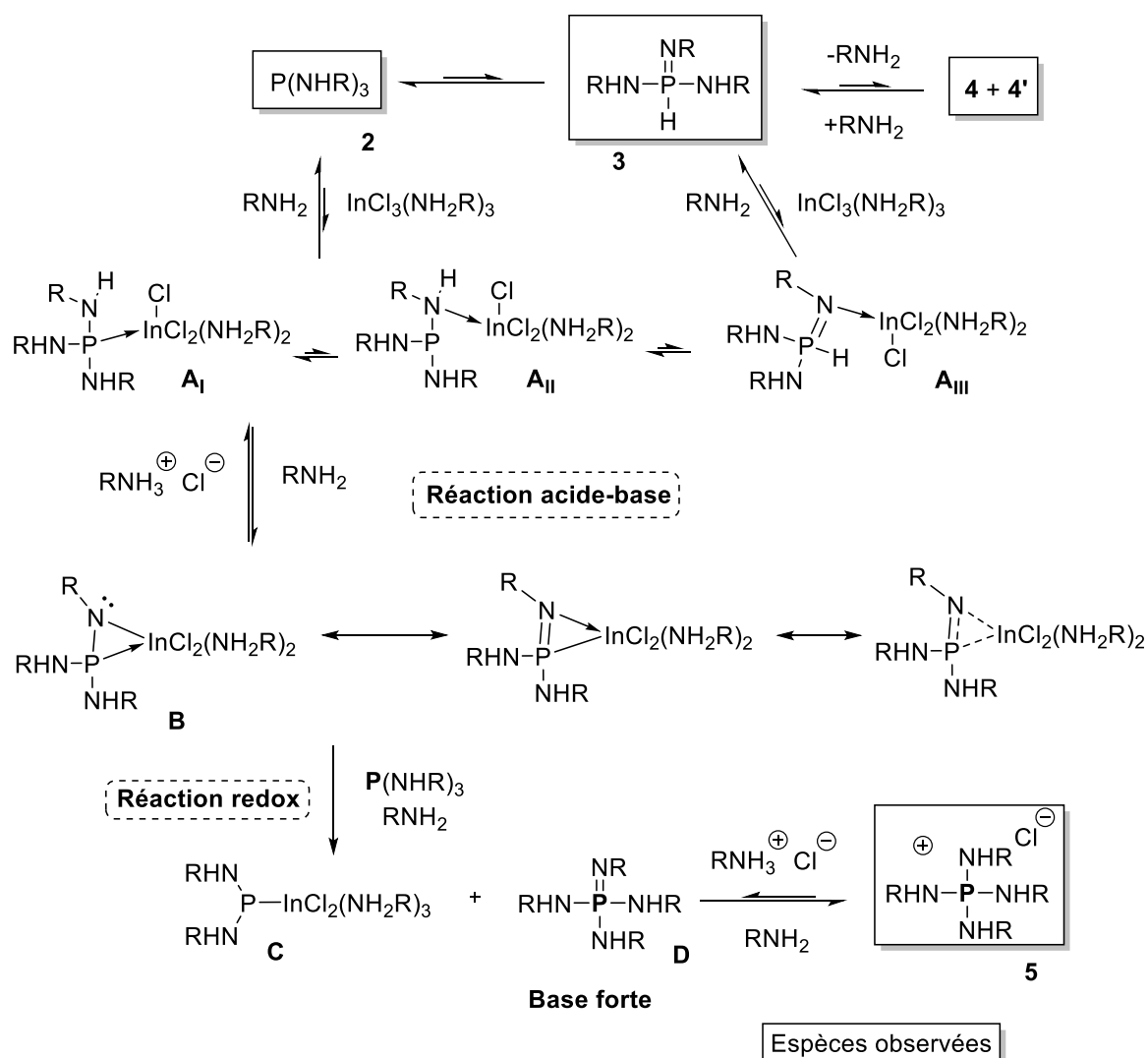


Figure III-16 : Résumé du mécanisme de formation des nanocristaux d'InP

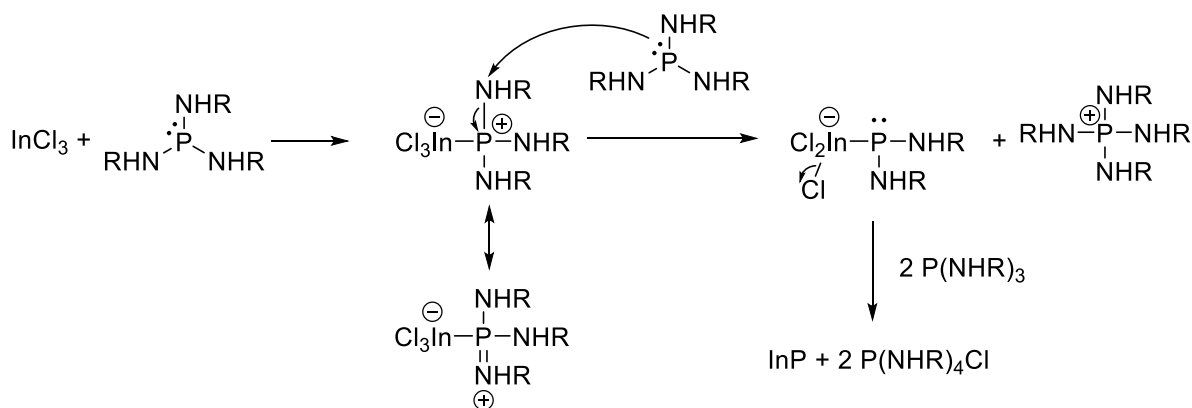
b) Proposition mécanistique précédente

Dans l'article que nous avons publié au cours de cette thèse, nous proposons un mécanisme, résumé sur le Schéma III-5.^[6] La première étape est la coordination de l'aminophosphine sur l'atome d'indium, puis une déprotonation par l'oleylamine du complexe obtenu, suivie par une étape redox qui mène à la formation de la première liaison covalente P-In. Nous avons essayé de le modéliser par calcul DFT. Cependant, toutes les approches sont apparues comme cinétiquement extrêmement défavorables, ce qui nous a conduits à proposer un autre chemin réactionnel.



c) Mécanisme proposé par Hens *et al.*

Pendant la préparation de cette thèse, Hens *et al.* ont publié un mécanisme de la réaction de formation des nanocristaux d'InP comme indiqué sur le Schéma III-6.^[35]



Ils présentent premièrement un adduit $\text{InCl}_3\text{-P(NHR)}_3$ écrit comme un composé zwitterionique où l'atome de phosphore est cationique tandis que l'atome d'indium possède une charge négative. Dans l'étape suivante, la partie cationique de l'adduit favorise une attaque nucléophile de l'atome de phosphore d'une autre molécule aminophosphine sur l'atome d'azote de l'aminophosphine coordonnée.

Cependant, ce raisonnement paraît chimiquement incorrect pour différentes raisons. Ainsi, le trichlorure d'indium apparaît nu, sans coordination d'amine alors que celle-ci est présente en quantité importante (35 équivalents). D'autre part, la représentation de la liaison dative entre l'aminophosphine (donneur à deux électrons, base de Lewis) et InCl_3 (acide de Lewis) sous la forme d'un adduit zwitterionique n'est pas valide : une liaison dative n'est ni une liaison purement ionique, ni purement covalente. Par conséquent, la discussion sur les formes de résonances n'a pas vraiment de sens et il n'est pas correct d'en déduire que l'atome d'azote possède un caractère électrophile entraînant une attaque nucléophile de l'aminophosphine.

IV) Caractérisation de la surface des nanocristaux d'InP

1) Contexte et méthode

La RMN solide (Magic Angle Spinning NMR, RMN MAS) est une méthode de choix pour étudier la surface des nanoparticules d'InP.^[36,37] En particulier, les expériences de « cross-polarization » (CP), dans lesquelles les signaux correspondants à la surface des nanocristaux sont amplifiés, sont très informatives. Par ailleurs, pour la RMN du phosphore les séquences d'écho de Hahn sont préférées aux séquences classiques de RMN MAS.^[38] Afin d'être analysés, les nanocristaux sont précipités par addition d'un non-solvant et centrifugation. Plusieurs séquences d'addition de solvant et non-solvant sont nécessaires afin d'obtenir une poudre.

Dans le cadre des synthèses classiques d'InP avec $P(TMS)_3$, la surface des nanocristaux est nécessairement oxydée, à cause d'une réaction parasite avec les ligands carboxylates.^[36,37] Dans notre cas, l'absence de ligands carboxylates ainsi que la forme tétraédrique (et non sphérique) des nanocristaux indiquent une probable différence d'état de surface.

2) Surface après précipitation à l'air, avec de l'éthanol

Nous avons tout d'abord enregistré un spectre RMN après précipitation à l'éthanol et en présence d'air. Les spectres ^{31}P RMN Hahn Echo et CP indiquent la présence d'espèces phosphorées oxydées, autour de 0-10 ppm. Ce pic est amplifié dans le cas de la séquence CP, ce qui confirme bien qu'il s'agit d'oxydation de surface. Comme indiqué sur la Figure IV-1, le spectre est similaire à celui obtenu par Delpech *et al.* dans le cadre d'une synthèse d'InP avec $P(TMS)_3$ et des ligands carboxylates. L'aspect différent des résonances correspondant au phosphore oxydé pourraient cependant indiquer un mécanisme différent d'oxydation.

3) Surface après précipitation avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte

Cette fois-ci, nous précipitons les nanocristaux d'InP avec de l'acétonitrile sec et dégazé. Afin d'éviter toute présence d'oxygène, les précipitations successives sont effectuées en boîte à gants. A l'issue de la première précipitation, le surnageant est coloré, indiquant une précipitation partielle des nanocristaux. Ce surnageant sera analysé ultérieurement (voir partie IV-4). Les spectres ^{31}P RMN Hahn Echo et CP indiquent cette fois-ci l'absence d'oxydation (Figure IV-2). On observe cependant la présence d'une petite résonance autour de 30 ppm, qui est amplifiée par la séquence CP, correspondant au sel de phosphonium **5**. Cette présence de **5** est confirmée par spectroscopie de masse MALDI-TOF. Il apparaît donc que le sel de phosphonium a une certaine affinité avec la surface des nanoparticules d'InP. On observe également en CP une résonance autour de 60 ppm que nous n'avons pu identifier.

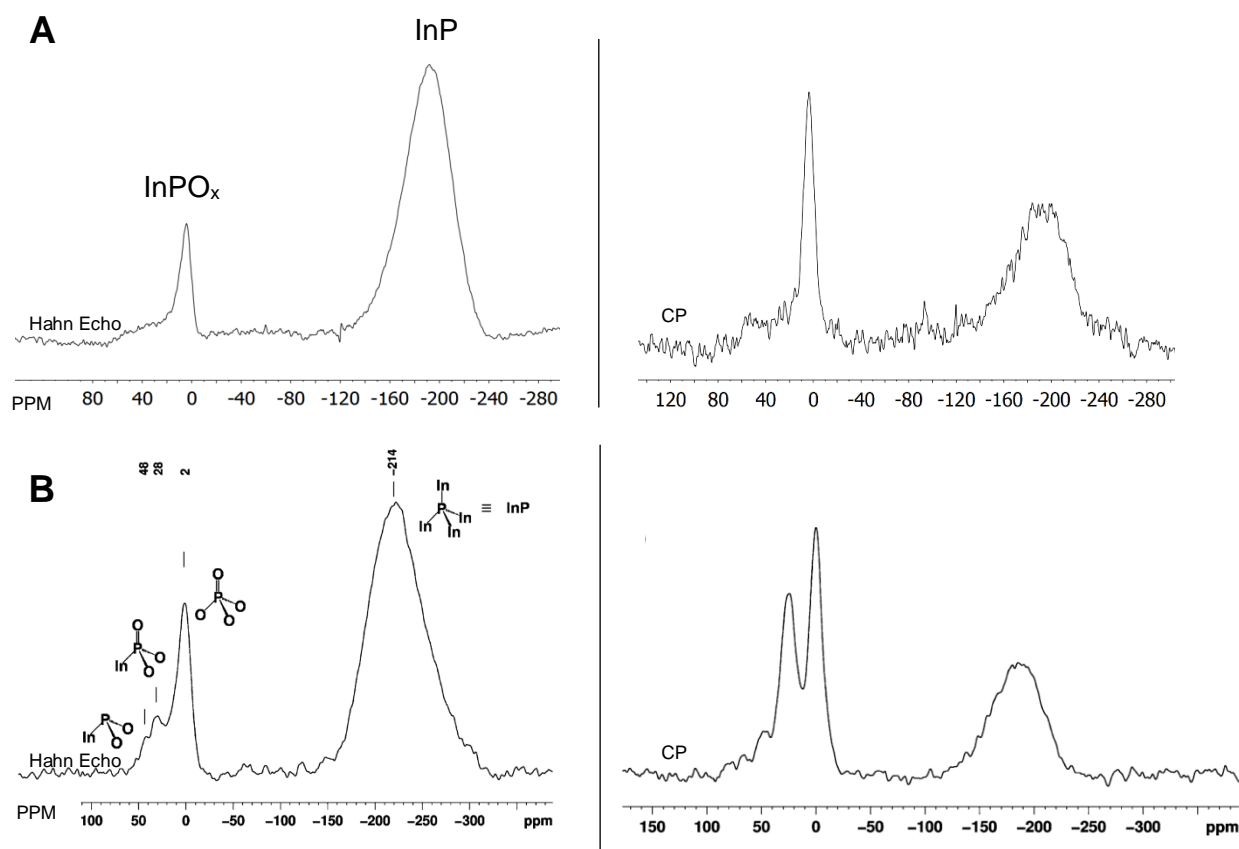


Figure IV-1 : A) Spectres MAS RMN ^{31}P d'un échantillon de nanocristaux d'InP précipités à l'éthanol en présence d'air (gauche : séquence Hahn-Echo, droite : séquence CP) ; B) Spectres MAS RMN ^{31}P pour des nanocristaux d'InP synthétisés avec $\text{P}(\text{TMS})_3$ et des ligands carboxylates par Delpech *et al.*^[36]

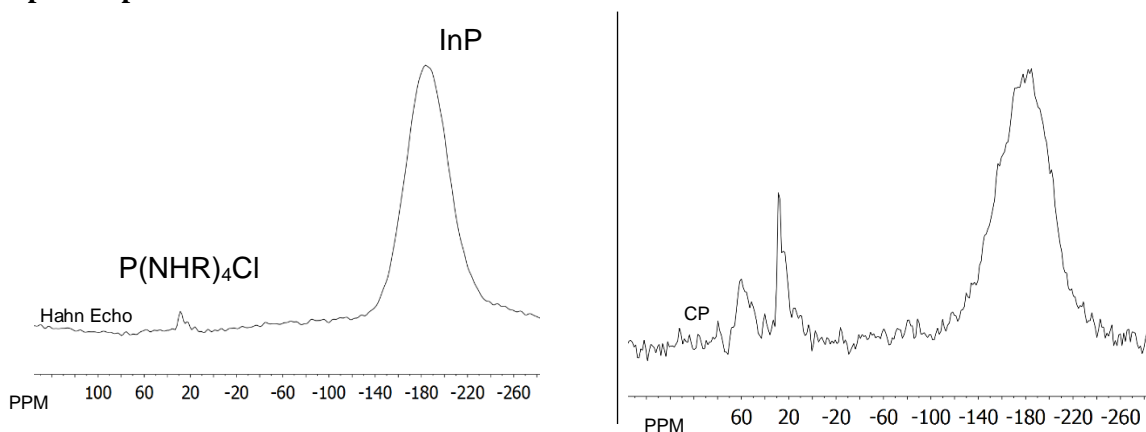


Figure IV-2 : Gauche : spectre MAS RMN ^{31}P Hahn Echo des nanocristaux d'InP précipités avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte ; droite : spectre MAS RMN ^{31}P CP

4) Surface après précipitations successives avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte

Cette fois-ci, le surnageant laissé de côté dans le paragraphe précédent est analysé. En effet, après environ une heure dans le congélateur de la boîte à gants (-30°C), les nanocristaux d'InP ont précipité (surnageant transparent, huile rouge au fond du pilulier). Ces nanocristaux sont alors précipités et redispersés plusieurs fois afin d'obtenir une poudre, qui est analysée par MAS RMN. Comme indiqué sur la Figure IV-3, on observe que la résonance correspondant au sel de phosphonium **5** devient particulièrement importante, notamment quand la séquence CP est utilisée.

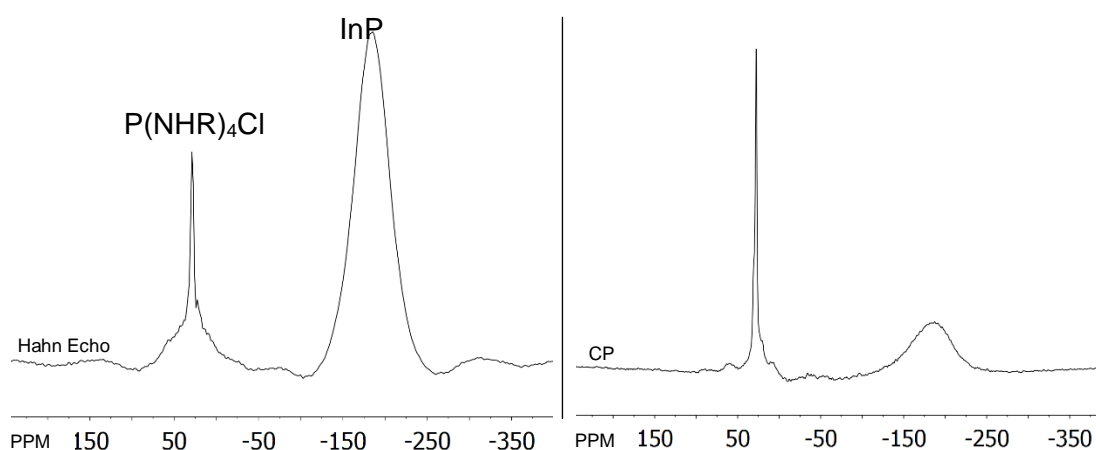


Figure IV-3 : Gauche : spectre MAS RMN ^{31}P Hahn Echo des nanocristaux d'InP précipités plusieurs fois avec l'acétonitrile sous atmosphère inerte ; droite : spectre MAS RMN ^{31}P CP

Il semble donc que le sel de phosphonium soit aussi un ligand des nanocristaux d'InP. En d'autres termes, l'autre produit de la réaction de formation des nanocristaux d'InP interagit directement avec la surface de ceux-ci. De plus, nous observons que la quantité de **5** dans l'échantillon de poudre isolée dépend fortement de la manière de précipiter les nanoparticules. Une étude plus poussée, utilisant notamment la RMN DOSY sera effectuée prochainement. Elle permettra de comparer l'affinité de **5** et de l'oleylamine avec les nanocristaux d'InP.

5) Lien entre oxydation et photoluminescence

L'absence d'oxydation lors de la synthèse, que l'on pourrait imaginer être positive, semble cependant empêcher toute luminescence des quantum dots, comme indiqué sur la Figure IV-4. En effet, après l'exposition à l'air, la photoluminescence apparaît beaucoup plus nettement.

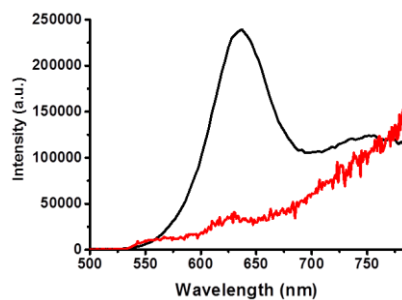


Figure IV-4 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux d'InP synthétisés à 220°C après stockage à l'air pendant une heure (noir) comparé aux mêmes nanocristaux d'InP sans exposition à l'air (rouge)

V) Conclusions et perspectives

Ainsi, nous avons rationalisé et optimisé la synthèse de nanocristaux d'InP avec des aminophosphines. Nous avons ainsi expliqué la nécessité d'utiliser un excès d'aminophosphine, celle-ci servant à la fois de source de phosphore et de réducteur. Au-delà de l'aspect thermodynamique, nous avons proposé un mécanisme moléculaire soutenu par des calculs DFT. L'optimisation de la synthèse des nanocristaux a permis d'obtenir un bon contrôle de tailles.

Différents aspects peuvent cependant être considérés afin d'améliorer les synthèses existantes. Premièrement, différents précurseurs d'indium pour la synthèse pourraient être explorés : indium triflate, indium amidinate, amidures d'indium (voir Figure V-1).

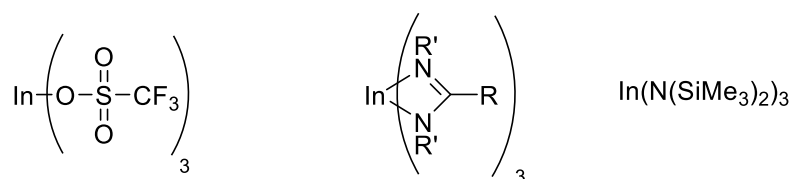


Figure V-1 : Propositions de précurseurs d'indium

Par ailleurs, une modification du précurseur de phosphore pourrait être envisagée. Par exemple, en remplaçant la tris(diméthyl)aminophosphine par une tris(dialkyl)aminophosphine avec un groupe alkyl à longue chaîne (Figure V-2). En rendant la transamination moins favorable, le temps de réaction sera plus long ce qui permettra peut-être un meilleur contrôle de taille.

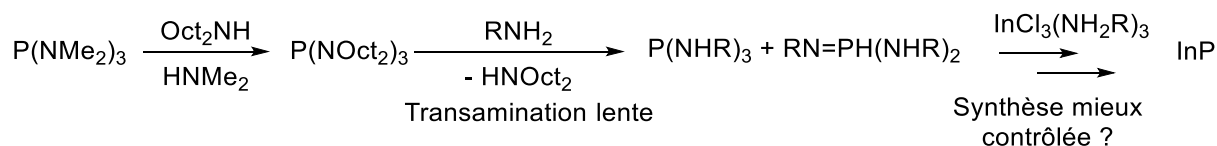


Figure V-2 : Propositions de changement de précurseur phosphoré

D'autre part, l'utilisation de di- ou monoaminophosphine (HP(NHR)₂ ou H₂P(NHR)) comme précurseur phosphoré, combinée à celle d'une base iminophosphorane pourrait faciliter la formation des premières liaisons P-In et permettre encore une fois d'obtenir des nanocristaux plus monodisperses.

Différents aspects de la surface de ces nanocristaux restent à étudier. Notamment, son affinité du sel de phosphonium P(NHR)₄Cl pourra être déterminée quantitativement par RMN DOSY. D'autre part, outre l'optimisation de croissance de coques telles que ZnS ou ZnSe, différentes modifications chimiques de la surface pourraient être tentées afin d'obtenir un meilleur rendement quantique. Si

Talapin *et al.* ont montré que l'utilisation de l'acide fluorhydrique permettait d'augmenter le rendement quantique des quantum dots obtenus,^[7] leur surface n'a jamais été caractérisée par RMN du solide. Par ailleurs, l'utilisation d'un agent oxydant fluoré tel que le difluorure de xénon pourrait également être étudiée. L'oxydation des phosphores de surface via la formation de fonctions iminophosphoranes, déjà exploitée dans le groupe pour la passivation de wafers d'InP,^[39] pourrait également être envisagée dans le cas des nanocristaux d'InP.

Enfin, l'utilisation d'aminophosphines comme précurseurs phosphorés pour la synthèse de nanoparticules de phosphures d'autres métaux tels que le nickel, le cobalt, le fer pourrait facilement être testée au laboratoire.

VI) Bibliographie – Chapitre 3

- [1] H.-J. Byun, W.-S. Song, H. Yang, *Nanotechnology* **2011**, 22, 235605.
- [2] W.-S. Song, H.-S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, W. S. H. Lee, J. Chul, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15, 1750.
- [3] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4893.
- [4] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027.
- [5] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15432.
- [6] A. Buffard, S. Dreyfuss, B. Nadal, H. Heuclin, X. Xu, G. Patriarche, N. Mézailles, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5925.
- [7] S. Adam, D. V Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. De Castro, M. Haase, H. Weller *The Journal of Chemical Physics*, **2005**, 123, 084706.
- [8] S. Araki, T. Hirashita, E. Lévesque, *Indium trichloride. e-EROS Encycl. Reagents Org. Synth.* 1–10. **2014**, 1.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [10] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 533.
- [12] B. S. Jursic, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, 428, 61.
- [13] L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 4448.
- [14] H. J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, 41, 796.
- [15] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [16] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- [17] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [18] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- [19] S. H. Whitlow, E. J. Gabe, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2534.
- [20] T. Jarv, J. T. Bulmer, D. E. Irish, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 649.
- [21] S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Cryst.* **1984**, 1329.
- [22] S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron* **1997**, 16, 2183.
- [23] P. V Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1899.
- [24] M. Raab, A. Sundermann, G. Schick, A. Loew, M. Nieger, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Organometallics* **2001**, 20, 1770.
- [25] M. Raab, J. Tirrée, M. Nieger, E. Niecke, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, 629, 769.
- [26] R. Fondermann, M. Dolg, M. Raab, E. Niecke, *Chem. Phys.* **2006**, 325, 291.
- [27] A. Tarassoli, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 27.
- [28] J. Gopalakrishnan, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23, 291.
- [29] D. C. Gary, M. W. Terban, S. J. L. Billinge, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1432.
- [30] R. Schwesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1164.
- [31] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2435.
- [32] T. Douglas, K. H. Theopold, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 594.
- [33] M. Kapitein, C. Von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 837.
- [34] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.
- [35] M. D. Tessier, K. De Nolf, D. Dupont, D. Sinnaeve, J. De Roo, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, DOI 10.1021/jacs.6b01254.
- [36] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18147.
- [37] H. Virieux, M. Le Troedec, A. Cros-Gagneux, W. S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19701.
- [38] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 580.
- [40] A.-M. Gonçalves, N. Mézailles, C. Mathieu, P. Le Floch, A. Etcheberry, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté principalement sur différentes méthodes de synthèse de nanocristaux de phosphore d'indium. Il s'agit en effet d'un matériau semi-conducteur prometteur mais dont la synthèse n'est pas aussi bien maîtrisée que celle des nanocristaux contenant du cadmium. D'autre part, nous avons abordé la chimie moléculaire du phosphore blanc, l'allotrope le plus réactif du phosphore dont la fonctionnalisation est un domaine actif de la chimie. Un intérêt particulier a été porté sur la compréhension fine des mécanismes moléculaires en jeu lors des synthèses étudiées.

La première approche adoptée mêle les deux problématiques : synthèse de nanocristaux d'InP et fonctionnalisation de P_4 puisqu'il s'agissait de faire réagir des nanoparticules d'indium avec le phosphore blanc afin de former des nanocristaux d'InP. Cette étude fut nettement plus complexe qu'initialement envisagé. En effet, les nanoparticules d'indium préparées étaient peu réactives avec le phosphore, contrairement aux résultats préalablement obtenus dans l'équipe. Nous avons montré que ce phénomène était lié à l'oxydation superficielle des nanoparticules d'indium. Cette oxydation était elle-même due à la présence d'eau dans le milieu lors de la synthèse des nanoparticules initiales. Nous avons alors remarqué que le résultat de la synthèse des nanoparticules d'indium dépendait de la quantité d'eau ajoutée à la réaction. Enfin, la réaction entre nanoparticules d'indium et P_4 a pu fonctionner grâce à l'utilisation d'un organosilane comme additif. Si les nanoparticules obtenues n'ont pas d'utilité directe, la découverte du rôle central de l'eau pourra avoir des implications pour la synthèse d'autres nanoparticules de métaux pauvres.

Une réaction parasite observée au cours de ce projet nous a amenés à étudier la réactivité du phosphore blanc avec différents borohydrures. Nous avons montré que ces espèces permettaient de former des liaisons P-H à partir du phosphore blanc, ce qui constitue une nouvelle voie de fonctionnalisation de P_4 .

Nous avons également montré que le phosphore blanc pouvait réagir avec un réducteur fort et un autre électrophile tel que TMSCl pour former $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans une réaction de type Barbier. Le mécanisme de la réaction dépend du solvant et du réducteur utilisé : il peut être radicalaire (formation de radicaux TMS) ou passer par la réduction de P_4 et le piégeage *in situ* par TMSCl . L'extension de cette méthodologie à plus grande échelle et en utilisant le phosphore rouge pourrait rendre cette voie de synthèse particulièrement compétitive.

Enfin, nous avons étudié en profondeur l'utilisation de l'aminophosphine $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ pour la synthèse de nanocristaux d'InP. Nous avons ainsi rationalisé l'utilisation d'une amine primaire comme solvant et réactif. Nous avons aussi découvert le rôle double de l'aminophosphine, à la fois source de phosphore et réducteur grâce à la caractérisation d'un sel de phosphonium, autre produit de la réaction.

Cette description thermodynamique en main, nous avons trouvé un chemin réactionnel raisonnable en nous appuyant sur des calculs DFT et un système moléculaire modèle. Le mécanisme repose intrinsèquement sur la chimie des aminophosphines qui, dans le cas de groupe amino primaires, existent sous deux formes tautomériques différentes : la forme aminophosphine (P^{III}) et la forme iminophosphorane (P^V). Nous avons également proposé une étude préliminaire de la surface de ces nanocristaux d'InP synthétisés avec les aminophosphines, qui diffère très nettement de celle des nanocristaux d'InP synthétisés en utilisant des silylphosphines. La voie de synthèse avec les aminophosphines rend les nanocristaux d'InP très largement accessibles, et devrait faire l'objet d'une attention croissante dans les mois et années à venir.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I) Généralités

1) Réactifs

Tous les réactifs, à l'exception de l'octylsilane et la dicyclohexylphosphine, ont été fournis par Sigma Aldrich. L'octylsilane a été fourni Fluorochem et la dicyclohexylphosphine (gracieusement) par Cytec. Le THF, l'éthanol, le pentane, le toluène ont été achetés à Carlo Erba et séchés par une machine à solvants (MBraun Solvent Purifying system SPS800) puis dégazés et conservés sur des tamis moléculaires (4Å). La *n*-butylamine a été séchée en utilisant des tamis moléculaires (4Å) ; la quantité d'eau dans la *n*-butylamine après séchage, 120 ppm, est mesurée en utilisant un appareil de Karl Fischer.

2) Utilisation de P_4

Le phosphore blanc est stable dans l'eau mais très inflammable et toxique par inhalation ou ingestion. Il réagit avec les agents oxydants et les bases fortes. Il est sensible à la lumière et à la chaleur et doit donc être manipulé avec précaution.

Préparation d'une solution de P_4 : un morceau de P_4 (environ 1 g) est découpé dans l'eau à l'aide d'une spatule et rapidement transféré dans un Schlenk sous flux d'argon. Le solide est alors lavé trois fois avec du THF puis mis sous vide. Le toluène est ajouté à la solution, qui est agitée vigoureusement pendant 4 heures environ. La solution obtenue est filtrée et dosée par RMN du phosphore en utilisant la triphénylphosphine comme étalon interne. Concentrations habituelles : 0,1-0,2 M.

3) Techniques de caractérisation

a) RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-300 SY opérant à 300,13 MHz en 1H , 121,5 MHz en ^{31}P , 96,3 MHz en ^{11}B et 59,6 MHz en ^{29}Si .

b) RPE

Les spectres de résonance paramagnétiques électroniques ont été enregistrés sur un appareil Bruker e-scanE. La fréquence de la source de micro-ondes a été fixée à 9,77 Mhz.

c) Diffraction des rayons X sur poudre

L'acquisition des diagrammes de diffraction a été réalisée sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro θ / θ avec une anode en Cu comme source de RX (longueur d'onde caractéristique de 1.5418 Å) et un détecteur linéaire de type X'Celerator. L'appareil a été utilisé en configuration Bragg-Brentano avec des fentes de Soller avant de 0,04 radians et des fentes de divergence variables couplées à un masque afin de garantir une longueur d'échantillon irradiée constante de 10 mm. Les données ont été enregistrées sur une gamme angulaire allant de 2 à 90°(2theta) avec un pas angulaire de 0,016° et un temps/pas de 1000 secondes. La poudre à analyser étant en très petite quantité, elle a été préparée sur des portes échantillons en Si désorienté nous affranchissant de tout bruit de fond.

Les tailles de cristallites ont été déterminées en utilisant l'outil SCHERRER Calculator du logiciel Highscore fourni par Panalytical, les diagrammes de poudres ayant été préalablement traités avec Highscore.

La formule de Scherrer permet en effet d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à partir de la formule suivante :

$$\text{Taille moyenne des cristallites} = k * \lambda / (B_{\text{size}} \cos \theta)$$

Avec:

- $B_{\text{size}} = \sqrt{B_{\text{obs}}^2 - B_{\text{std}}^2}$
- B_{obs} = Largeur à mi-hauteur de l'échantillon
- B_{std} = Largeur à mi-hauteur d'un étalon (LaB₆)
- $k = 0.9$ (approximation sphérique)
- $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$

d) Microscopie

Les échantillons ont été préparés par déposition d'une goutte de solution de nanoparticules dans l'heptane sur une grille de cuivre. Les images ont été enregistrées sur un microscope électronique à transmission JEOL JEM 1400 TEM. L'analyse EDX a été effectuée sur microscope JEOL JEM ARM 200F.

II) Synthèse de nanoparticules d'InP à partir de synthèse de nanoparticules d'In et de P₄

1) Synthèses

a) Synthèse de nanoparticules d'indium de 7 nm

166 mg d'InCl₃ (anhydre, 0,75 mmol) sont pesés dans un Schlenk de 100 mL à l'intérieur de la boîte à gants 1 mL d'oleylamine (séché et dégazé, 3 mmol) sont ajoutés. A l'extérieur de la boîte à gants, 12 mL de *n*-butylamine (séché et dégazé) ainsi que 30 µL d'eau déionisée sont ajoutés. Après dissolution du trichlorure d'indium (5 minutes d'agitation), la solution de LiBH₄ est ajoutée (1,1 mL, 2M dans le THF, 2,2 mmol). Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le schlenk est plongé dans un bain d'huile à 70°C et laissé pendant 10 minutes. Après 2 minutes, le mélange devient jaune, puis marron, puis marron foncé. La réaction est arrêtée après dix minutes : le schlenk est mis dans un bain d'eau à température ambiante et 30 mL d'éthanol sont ajoutés. L'agitation est alors arrêtée et la solution est laissée à décanter pendant trois heures. Le surnageant (marron clair) est retiré par en utilisant une canule filtrante. Les nanoparticules sont alors séchées sous vide. A l'intérieur de la boîte à gants, la pâte obtenue est redispersée dans 5 mL d'oleylamine et transférée dans un tube à centrifuger. Après centrifugation (5 min, 3000 tours/min), le surnageant contenant les nanoparticules de 7 nm est transféré dans un schlenk pour les réactions suivantes.

b) Etude de l'influence de l'eau

41,5 mg de trichlorure d'indium (0,19 mmol) sont pesés dans six schlenks de 20 mL dans la boîte à gants. 250 µL d'oleylamine (séché et dégazé, 0,75 mmol) sont ajoutés. A l'extérieur de la boîte à gants, 3 mL de *n*-butylamine (séché et dégazé, 120 ppm d'eau) sont ajoutés. Puis, 0, 3,4, 6,8, 10,5, 13,4, 17,0 µL d'eau déionisée (0 à 5 équivalent sont ajoutés). Après dissolution du trichlorure d'indium la solution de LiBH₄ est ajoutée (0.28 mL, 2M dans le THF). Après agitation pendant 15 minutes à température ambiante, les Schlenks sont plongés dans un bain d'huile à 70°C et laissés pendant 10 minutes. La réaction est arrêtée en plongeant le Schlenk dans un bain à température ambiante et en ajoutant 7,5 mL d'éthanol. Les différentes solutions sont transférées dans des tubes à centrifuger, les particules isolées et précipitées à nouveau en utilisant un mélange d'éthanol et de THF, et les échantillons de microscopie sont préparés.

c) Etude de l'influence de l'octylsilane sur la réaction entre les NPs d'indium et le P₄

Des nanoparticules d'In sont synthétisées et isolées comme indiqué précédemment. La solution de nanoparticules d'In dans l'oleylamine est séparée en quatre parties égales, qui sont introduites dans des Schlenks, dans la boîte à gants. Dans chaque tube sont ajoutés 375 µL d'une solution de 0,5 M de P₄ (0,1875 mmol). Dans le premier tube, 7,3 µL d'octylsilane (0,038 mmol) sont ajoutés, dans le second

22 μL (0,11 mmol), dans le troisième 254 μL (1,3 mmol) et dans le quatrième 36 μL (0,19 mmol). Les tubes sont alors sortis de la boîte à gants et mis à chauffer à 90°C pendant 2 heures. Des échantillons sont pris et analysés par MET.

d) Transformation en nanoparticules d'InP

A la solution de nanoparticules d'indium de 7 nm sont ajoutés 1,5 mL d'une solution de 0,5 M de P_4 dans le toluène (0,75 mmol) et 145 μL d'octylsilane (0,75 mmol). Le mélange est chauffé à 90°C pendant 4 heures puis à 110°C pendant 2 heures. Les nanoparticules sont précipitées trois fois par centrifugation (mélange THF/éthanol).

2) Analyse EDX quantitative des nanoparticules obtenues (7 + 20 nm) par chauffage à 90°C en présence de phosphore blanc

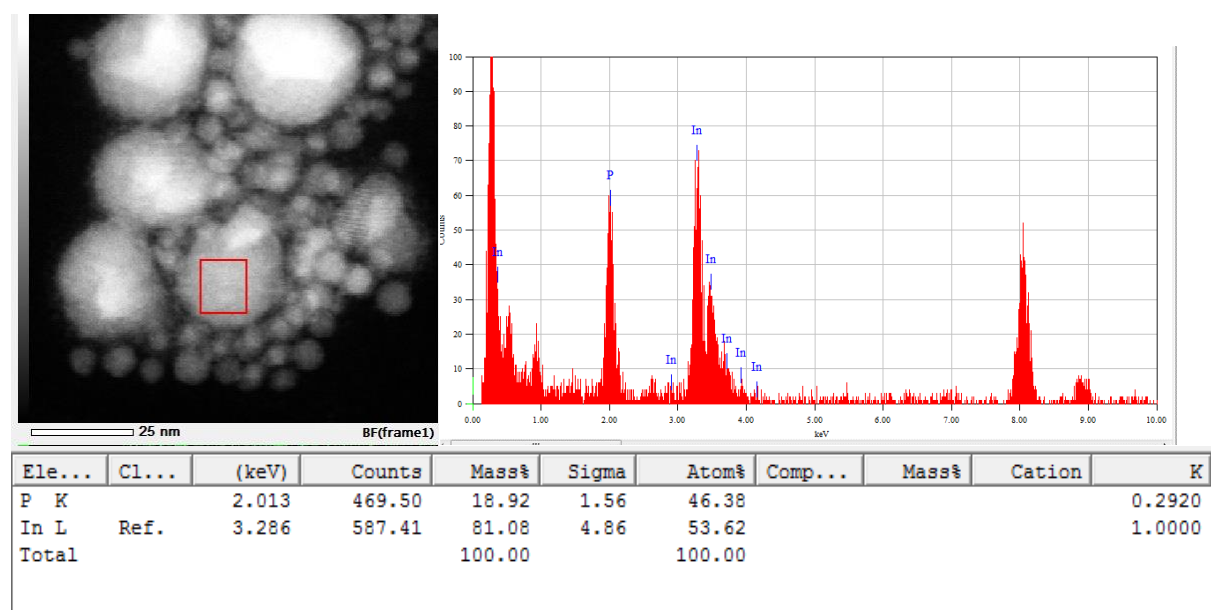
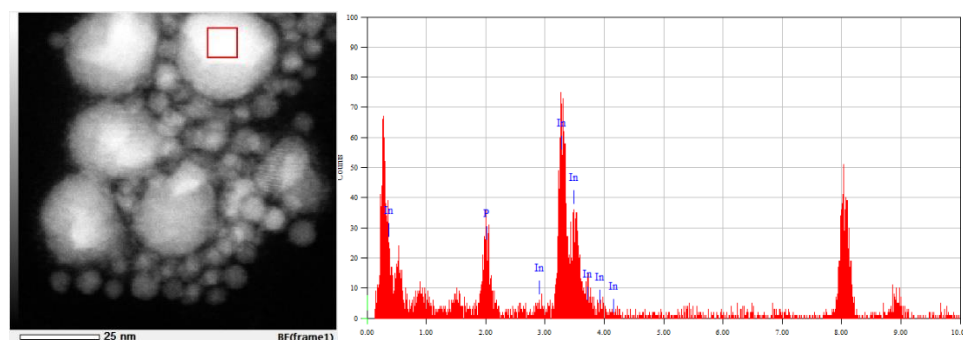


Figure II-1 : Analyse EDX quantitative d'une grande nanoparticule d'InP après réaction avec le phosphore blanc à 90°C. Ratio In:P = 53,6:46,4



Ele...	Cl...	(keV)	Counts	Mass%	Sigma	Atom%	Comp...	Mass%	Cation	K
P K		2.013	206.49	9.07	1.17	26.99				0.2920
In L	Ref.	3.286	604.42	90.93	5.46	73.01				1.0000
Total				100.00		100.00				

Figure II-2 : Analyse EDX quantitative d'une grande nanoparticule d'InP après réaction avec le phosphore blanc à 90°C. Ratio In:P = 73:27

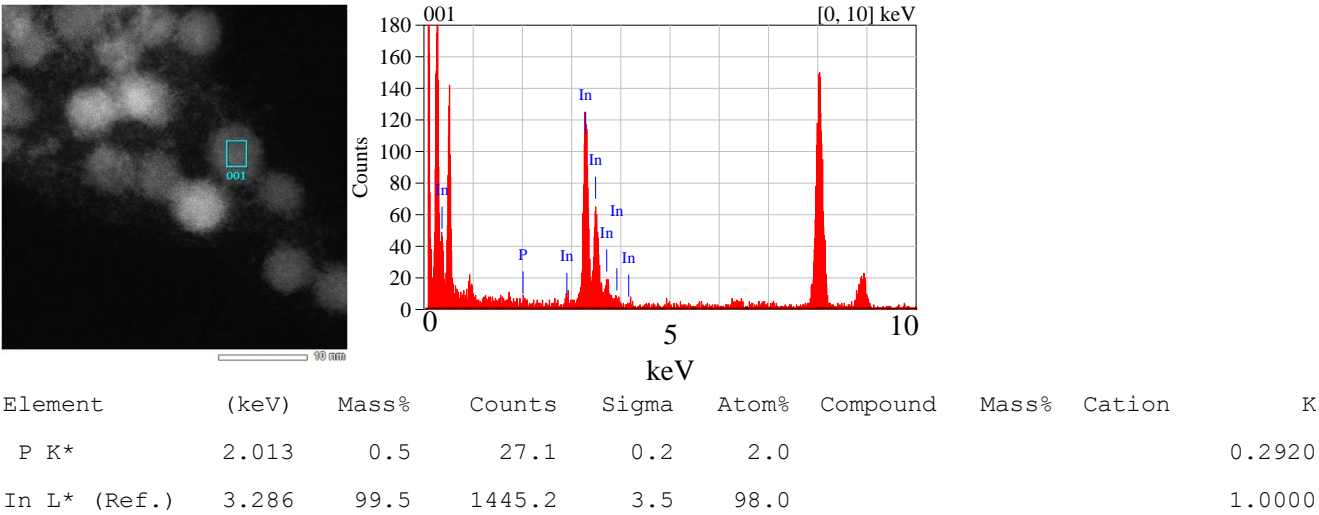


Figure II-3 : Analyse EDX quantitative d'une petite nanoparticule après réaction avec le phosphore blanc à 90°C

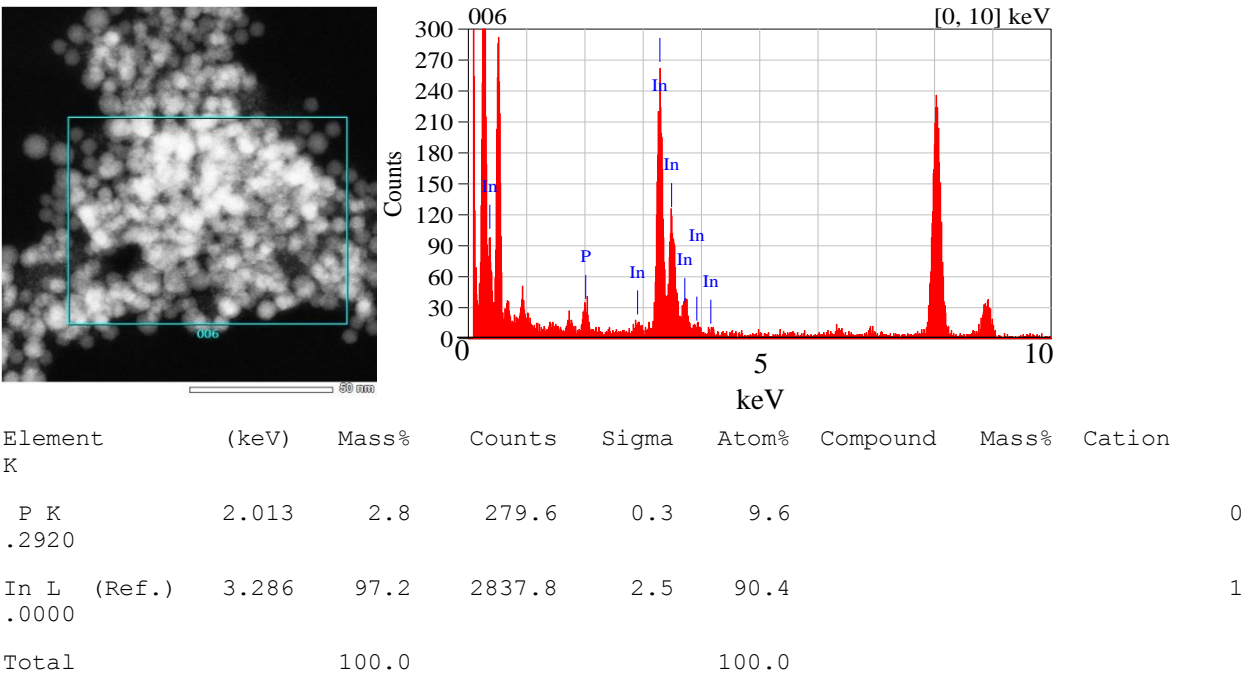


Figure II-4 : Analyse EDX quantitative d'un amas de petites nanoparticules après réaction avec le phosphore blanc à 90°C

III) Chimie moléculaire du phosphore blanc

1) Synthèse de HP_4Li et HP_4Na

0,3 mL de *n*-butylamine dégazée, 11 mg de triphénylphosphine (PPh_3 , standard interne, 42 μmol), 100 μL d'une solution à 0,1 M de P_4 dans le toluène (10 μmol of P_4) et 60 μL d'une solution à 2 M de borohydrure de lithium dans le THF (120 μmol) sont introduits dans un tube RMN d'Young. La réaction est suivie par RMN du phosphore. Après 30 minutes à température ambiante, HP_4Li est formé avec un rendement de 74% par rapport au standard interne. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$:^[1]

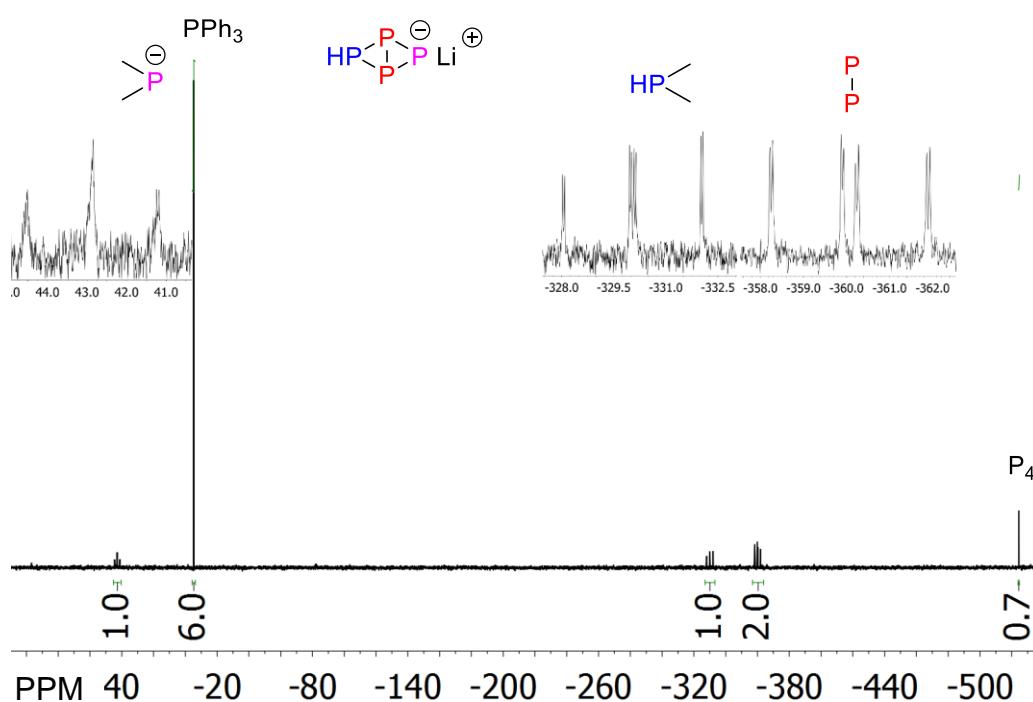


Figure III-1 : Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre P_4 et 12 équivalents de LiBH_4 dans la *n*-butylamine après 30 min à température ambiante. PPh_3 est utilisée comme un standard interne (ratio initial : $[\text{PPh}_3]_0/[\text{P}_4]_0 = 4,6$)

Pour obtenir HP_4Na , la solution de borohydure de lithium est remplacée par 4,5 mg de NaBH_4 solide (120 μmol). Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$:

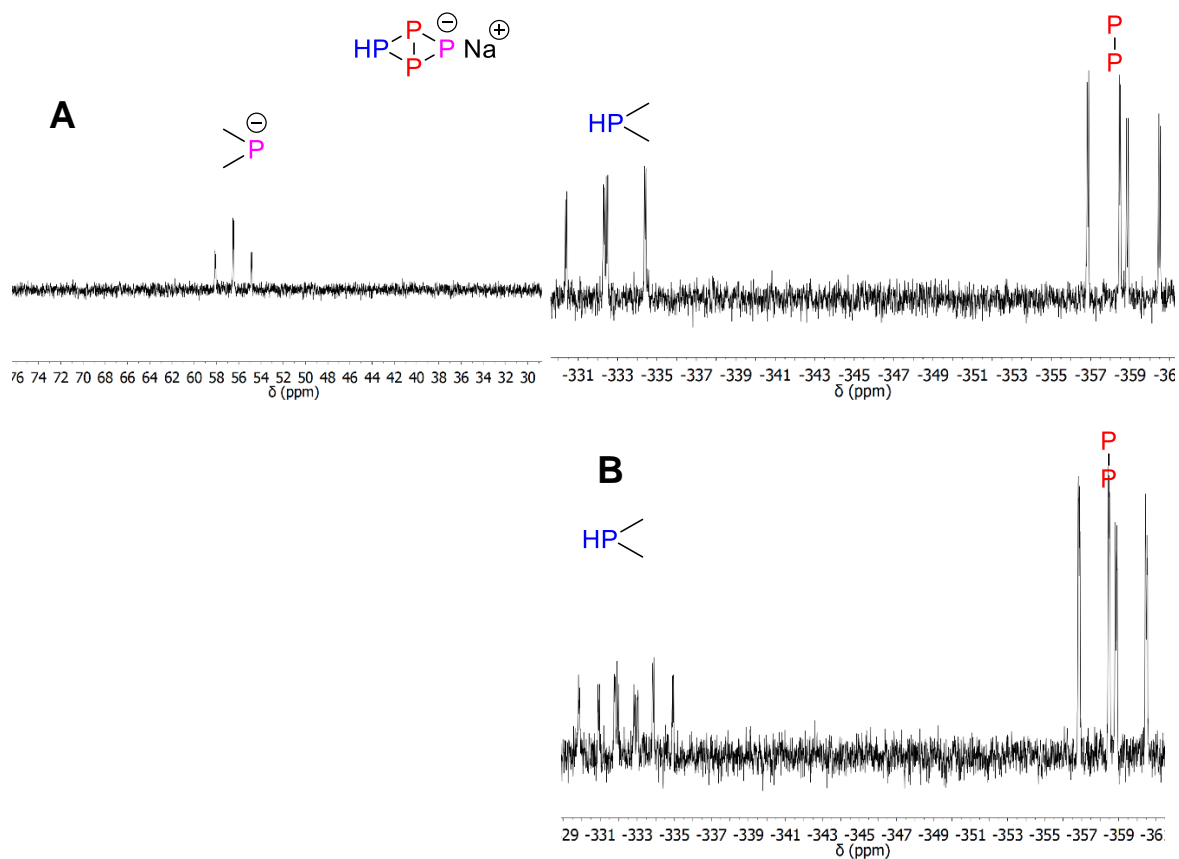


Figure III-2 : Spectres RMN de HP_4Na (A) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; (B) ^{31}P

2) Formation de PH_3 et P_2H_4

0,3 mL d'éthanol, un capillaire contenant une solution de PPh_3 dans le benzène deutéré, 100 μL d'une solution à 0,1 M de phosphore blanc (10 μmol de P_4) et 60 μL d'une solution de 2M de borohydure de lithium dans le THF (120 μmol) sont introduits dans un tube RMN d'Young. La réaction est suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Après 20 minutes à 70°C , PH_3 et P_2H_4 sont formés avec un rendement de 47% par rapport au standard de PPh_3 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121,5 Hz, $d_1 = 40$ s): $\delta = -244.3$ ppm (s, PH_3), $\delta = -214.5$ ppm (s, P_2H_4).

3) Synthèse de $P(TMS)_3$

a) Préparation de KC_8

Environ 10 g de potassium (dans l'huile) sont lavés dans un schlenk sous flux d'argon avec du pentane et introduits dans la boîte à gants. 8 g (205 mmol) de potassium non oxydé sont pesés et introduits dans un schlenk, ainsi que 19,66 g de graphite. En dehors de la boîte à gants, le schlenk est mis sous vide (statique) et chauffé à 120°C pendant 2h afin de faire fondre le potassium. Une attention particulière doit être gardée lors de ce chauffage : l'agitation doit être vigoureuse afin d'éviter la formation d'un miroir de potassium sur les parois de la verrerie. La poudre de couleur bronze est gardée dans le congélateur de la boîte à gants (-30°C) afin d'éviter la décomposition du KC_8 .

b) Préparation de $P(TMS)_3$ avec KC_8

Dans la boîte à gants, 3 mL de 1,4-dioxane (anhydre, Aldrich) sont introduits dans un pilulier. 270 μ L de $TMSCl$ (préalablement dégazé ; 23 mg, 2,1 mmol) et 288 mg de KC_8 (2,1 mmol) sont ajoutés et laissés à agiter pendant 10 minutes. 668 μ L d'une solution de P_4 dans le toluène à 0,16 M (0,107 mmol) sont alors ajoutés. Afin de suivre la réaction par RMN, l'agitation est arrêtée, le solide noir est laissé à décanter et un échantillon est prélevé.

c) Préparation de $P(TMS)_3$ avec $Na + \epsilon$ Naph

Dans la boîte à gants, 40 mL de dioxane sont introduits dans un Schlenk de 100 mL 3,6 mL de $TMSCl$ (28,4 mmol), 655 mg de sodium (28,4 mmol) et 220 mg de naphthalène (1,7 mmol) sont ajoutés et laissés à agiter pendant 10 minutes. 6,4 mL d'une solution de phosphore blanc à 0,22 M sont ajoutés (1,4 mmol). Après 12 jours à température ambiante, le Schlenk est retiré de la boîte à gants et le solide filtré par canule en évitant tout contact avec l'air ambiant. Le filtrat est alors placé sous vide afin d'évaporer le solvant et le naphthalène sublimé en utilisant un « cold finger ». L'huile jaune obtenue est alors diluée dans 1,5 mL de THF. Le diméthylsulfure borane (33 μ L, 0,344 mmol) est ajouté ainsi que 2 mL de pentane. La solution obtenue est transférée dans un pilulier en boîte à gants et laissée à cristalliser à -30°C. Après une heure, des cristaux blancs sont obtenus et lavés plusieurs fois au pentane. 500 mg de cristaux de $P(TMS)_3-BH_3$ sont alors isolés (correspondant à un rendement global de 33% par rapport à P_4).

$P(TMS)_3-BH_3$ (RMN : $^{31}P\{^1H\}$: singulet large, -194 ppm ; $^{11}B\{^1H\}$: -38 ppm ; 1H : doublet, 0,24 ppm, $J_{P-H} = 5,0$ Hz, 27 H ; pseudo-quadruplet, 1,4 ppm, $J_{H-B} = 96$ Hz, 3H).

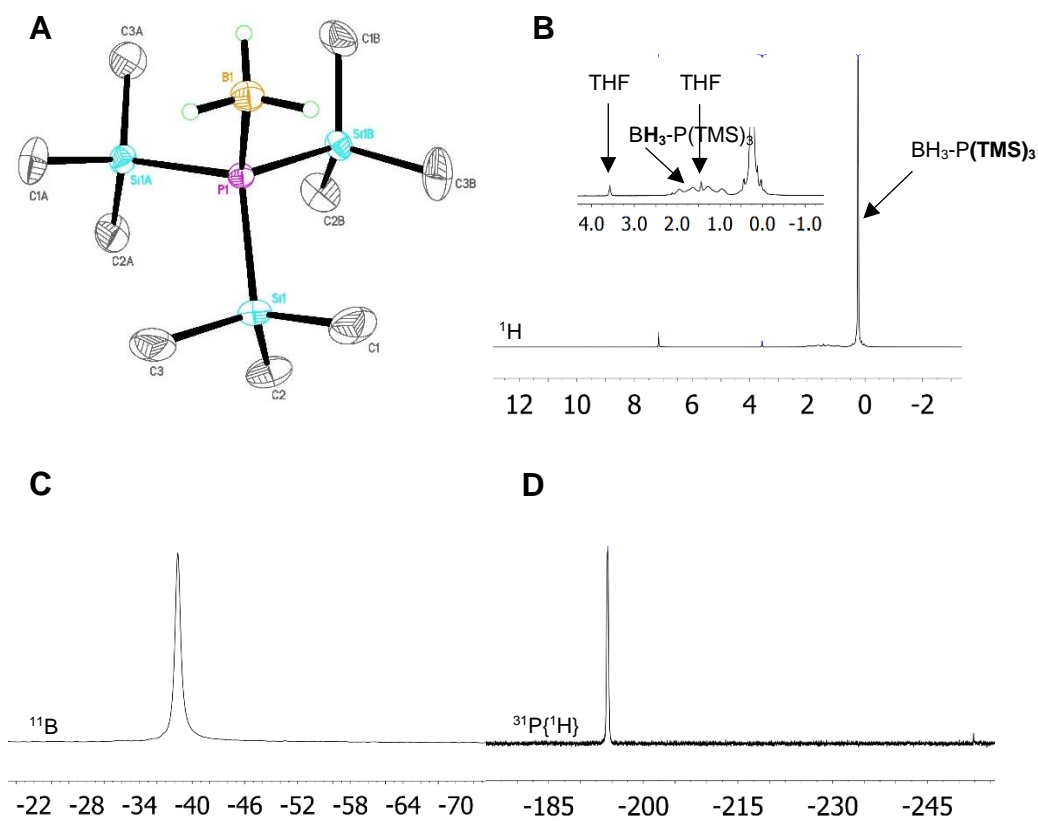


Figure III-3 : A) Structure RX de $\text{P}(\text{TMS})_3\text{-BH}_3$; (B) Spectre RMN ^1H ; (C) Spectre RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$; (D) Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans le C_6D_6

IV) Utilisation d'aminophosphines pour la synthèse d'InP : investigations mécanistiques

1) Transamination

En présence d'oleylamine, la trisdiméthylaminophosphine ($P(NMe_2)_3$) échange ses groupes diméthylamino avec l'oleylamine. La réaction, résumée sur la figure..., est suivie en RMN du phosphore.

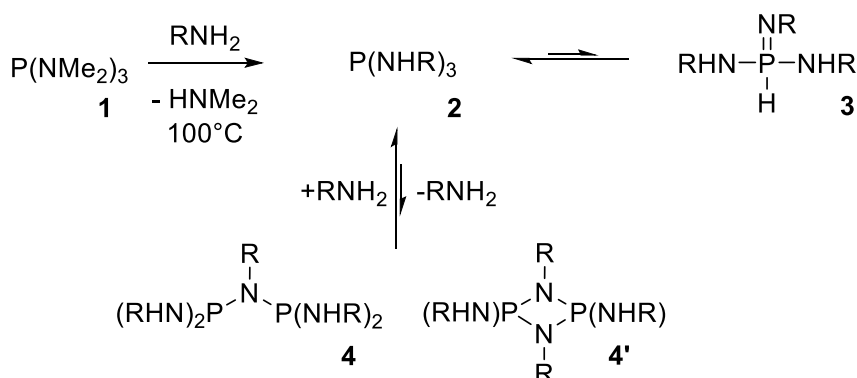


Figure IV-1 : résumé des réactions de transamination

a) Transamination en présence d'un large excès d'oleylamine (35 équivalents)

Dans la boîte à gants, 40 μL de $P(NMe_2)_3$ (0,22 mmol) et 2,5 mL d'oleylamine (séchée et dégazée, 7,6 mmol) sont introduits dans un schlenk de 20 mL. La réaction est suivie par RMN du phosphore en prenant des aliquots et en préparant les tubes RMN sous flux d'argon. Après 12 heures de chauffage à $50^\circ C$, le schlenk est remis à température ambiante et mis sous vide pendant 30 minutes, puis chauffé à $100^\circ C$ pendant une heure. ^{31}P NMR (oleylamine): 2: $\delta = 98$ ppm (s); 3: $\delta = 12$ ppm (d of m, $^1J_{P-H} = 550$ Hz).

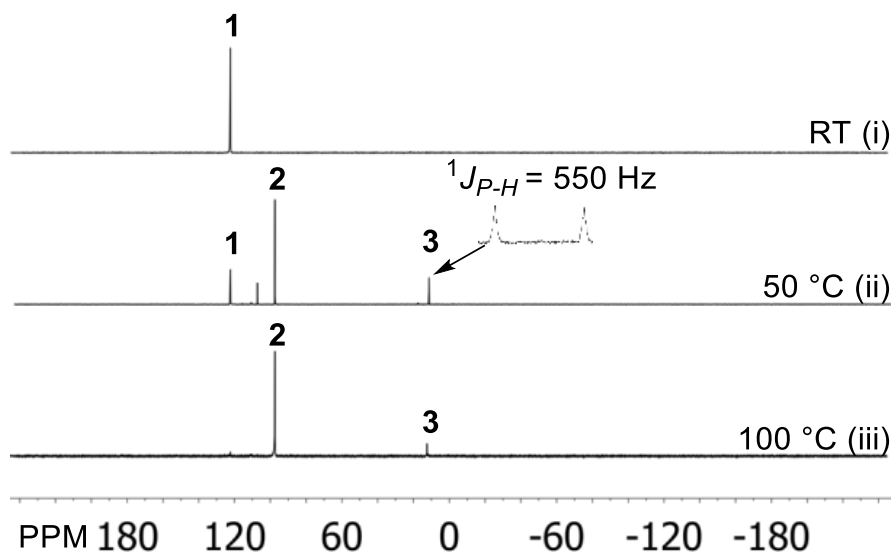


Figure IV-2 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (i) initialement, (ii) après 12 heures de chauffage à 50°C, (iii) après application du vide et 1 heure de chauffage à 100°C. Insert : RMN ^{31}P .

b) Transamination en présence d'un excès modéré d'amine (6 équivalents)

Dans la boîte à gants, 276 μL de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (1,5 mmol) et 3 mL d'oleylamine (séchée et dégagée, x mmol) sont introduits dans un schlenk de 20 mL. Le mélange est chauffé pendant 12 heures à 100°C sous flux d'argon puis transféré dans un tube RMN. En plus des produits **2** et **3**, deux résonances (111 ppm et 183 ppm) sont observées (resp. produits **4** et **4'**).

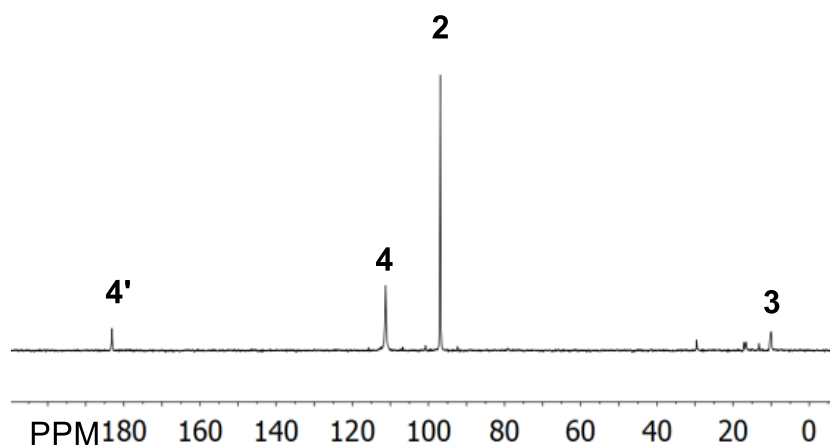


Figure IV-3 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction de transamination entre $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et 6 équivalents d'oleylamine

c) Caractérisation par spectrométrie de masse

Les différents produits transaminés ont été caractérisés par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Waters MALDI Micro MX par Christian Pradel, dans le cadre de la Plateforme Intégrée de Criblage de Toulouse.

Lorsque l'oleylamine a été utilisée, les poids moléculaires des produits transaminés n'ont pas pu être identifiés, probablement à cause de fragmentations incontrôlées et/ou de phénomènes d'ionisations multiples. En revanche, en utilisant l'hexadécylamine, les bons poids moléculaires sont observés. Ainsi, pour caractériser les produits **2**, **3**, **4** et **4'**, une expérience similaire à l'expérience précédente (6 équivalents d'amine) a été effectuée. Le spectre RMN correspondant (dans le THF) est présenté sur la figure...

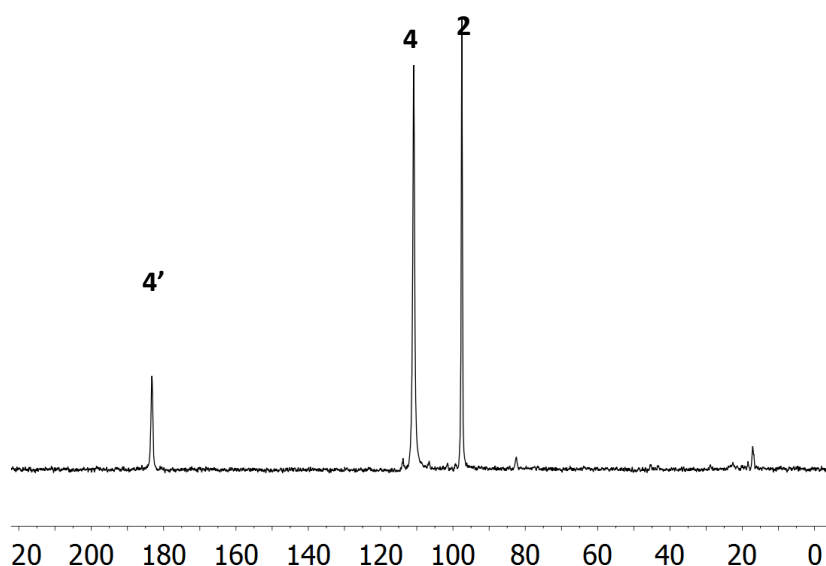


Figure IV-4 : Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN du mélange de **2, **4**, **4'** dans le cas de l'hexadécylamine, dans le THF.**

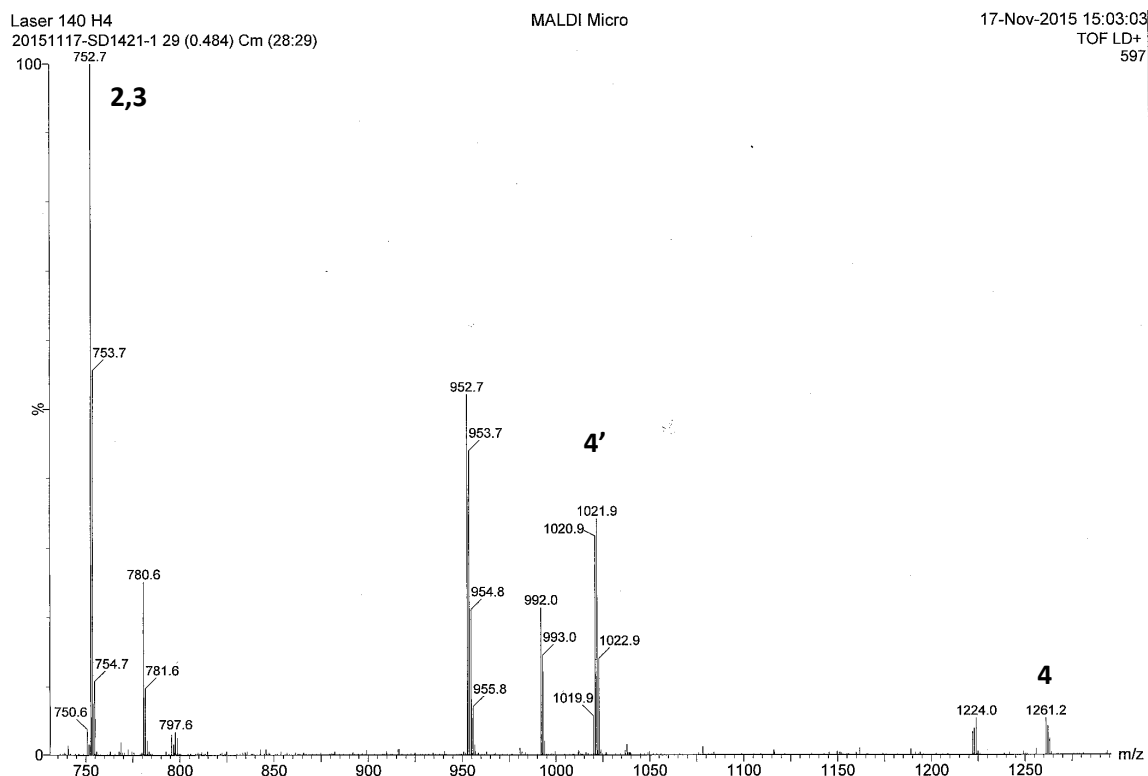


Figure IV-5 : spectres de masse MALDI-TOF des mélanges de 2, 3, 4, 4' dans le cas hexadecylamine

m/z: attendus **2**: 752 g/mol; **4**: 1263 g/mol; **4'**: 1022 g/mol

2) Caractérisation du sel de phosphonium **5**

33 mg de trichlorure d'indium (0,15 mmol) sont pesés dans un Schlenk dans la boîte à gants. 2,5 mL d'oleylamine sont ajoutés et le mélange est chauffé à 120°C et agité vigoureusement pendant deux heures afin de dissoudre le trichlorure d'indium. Ensuite, le schlenk est introduit à nouveau dans la boîte à gants et 114 μL de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (0,6 mmol) sont ajoutés. Un échantillon de 0,5 mL est alors transféré dans un tube RMN d'Young. Le mélange est alors chauffé à 80 °C pendant 12 heures puis à 180°C pendant 30 minutes. On observe alors un nouveau produit, **5**, en RMN du phosphore.

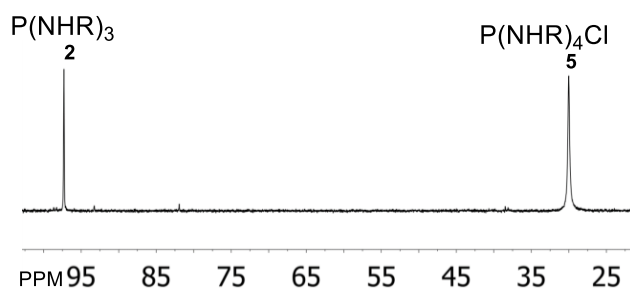


Figure IV-6 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après chauffage à 180°C et formation de nanocristaux d'InP

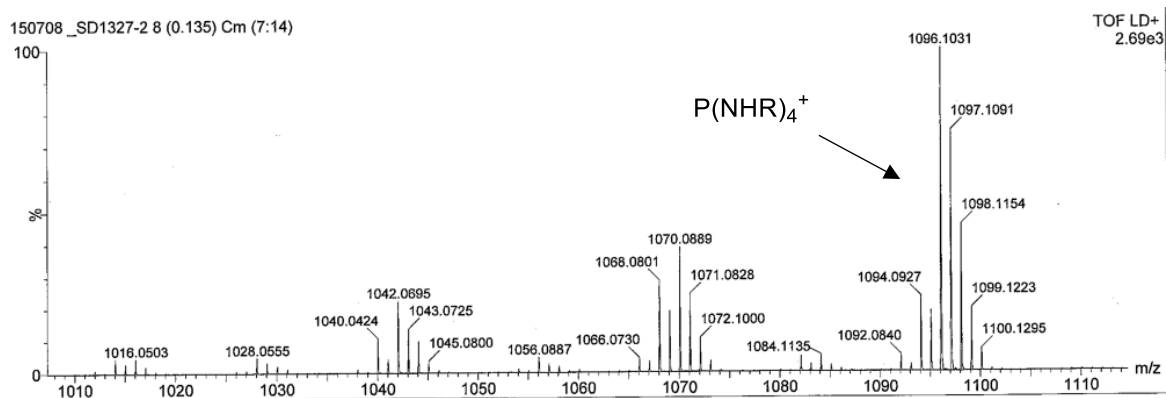


Figure IV-7 : Spectre de masse MALDI-TOF de 5 dans le cas de l'oleylamine

m/z du fragment $P(NHR)_4^+$ attendu dans le cas de l'oleylamine: 1097 g/mol

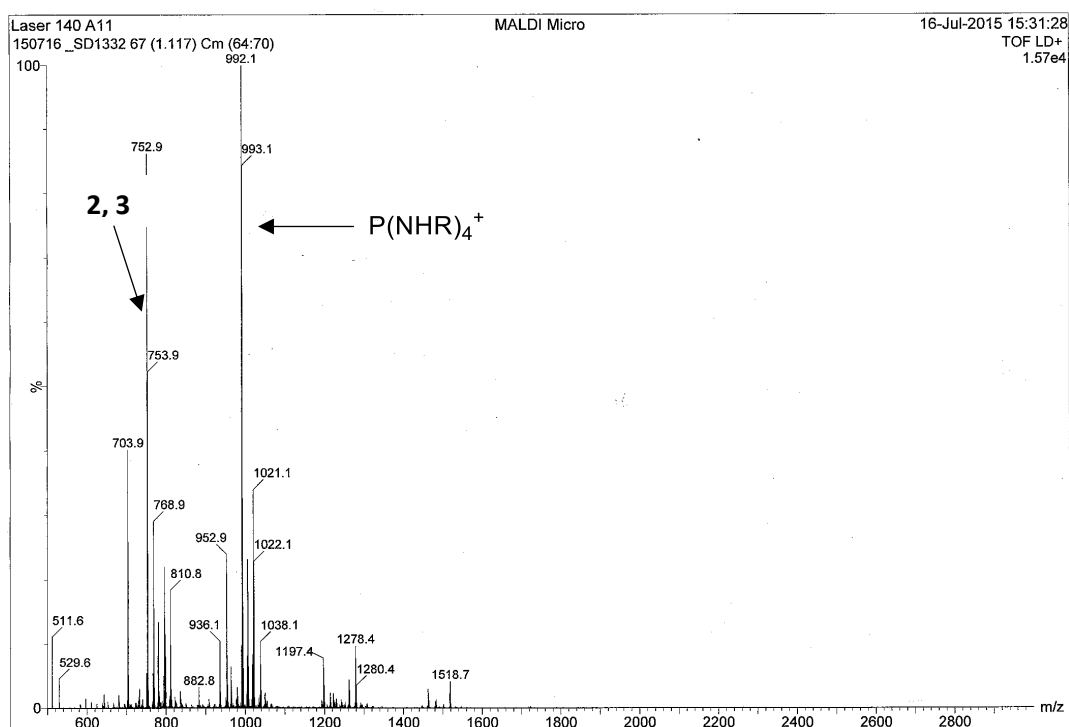


Figure IV-8 : Spectres de masse MALDI-TOF de 2, 3 et 5 dans le cas de l'hexadecylamine

m/z attendus dans le cas de l'hexadecylamine :

- 2, 3: 752 g/mol
- Fragment $P(NHR)_4^+$: 993 g/mol

3) Synthèse optimisée

3.6 mL de trioctylamine (8,2 mmol) et 1,4 mL d'oleylamine (4,3 mmol) sont dégazés à 100°C sous vide pendant 30 min. Ensuite, le mélange est mis sous argon et 66 mg (0,3 mmol) d' InCl_3 ainsi que 40 mg de ZnCl_2 (0,3 mmol) provenant directement de la boîte à gants sont ajoutés au mélange de solvants. Le mélange est ensuite chauffé à 130°C pendant 30 minutes pour dissoudre complètement les sels. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à 220°C ; 218 μL de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (1,2 mmol) sont alors injectés rapidement. La durée de la réaction est ajustée en fonction de la taille des quantum dots désirée. Les quantum dots d'InP sont lavés par trois cycles de précipitation/suspension avec l'éthanol et l'hexane. A 220°C, les diamètres des nanocristaux se situent entre 3,6 et 4,6 nm, pour un temps de réaction entre 30 secondes et 30 minutes.

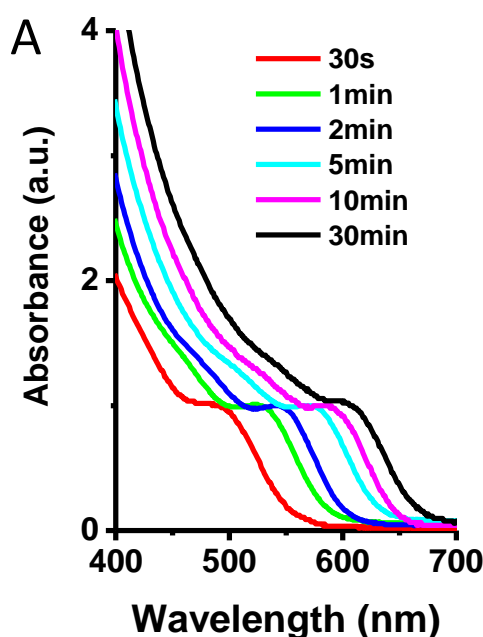


Figure IV-9 : Spectres d'absorbance UV-visible pour des quantum dots d'InP synthétisés avec différents temps de réaction

4) Réactions de contrôle

a) Sans oleylamine

15 mg d' InCl_3 (68 μmol) sont suspendus dans 1 mL de trioctylamine (dégazée et séchée, 2,3 mmol) et chauffés à 150°C dans un Schlenk pendant 2 heures. Après retour à température ambiante, 46 μL de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (0,27 mmol) sont ajoutés à l'intérieur de la boîte à gants. Un échantillon de 0,5 mL est introduit dans un tube RMN d'Young et chauffé à la paillasse à 180°C pendant 2 heures. On n'observe pas de formation de quantum dots d'InP.

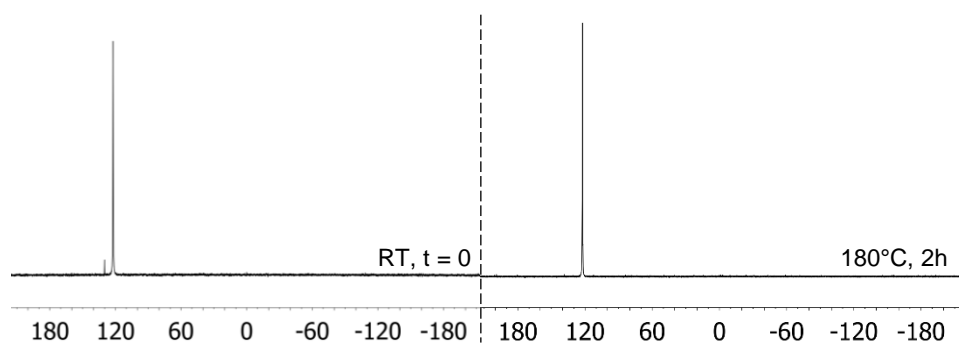


Figure: Spectres RMN du mélange d' InCl_3 , trioctylamine et $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ avant et après chauffage à 180°C pendant 2 heures

b) Influence de ZnCl_2

La réaction est suivie en sous trois conditions différentes :

- i) Avec InCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, oleylamine (ratio 1:4:35)
- ii) Avec ZnCl_2 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, oleylamine (ratio 1:4:35)
- iii) Avec InCl_3 , ZnCl_2 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, oleylamine (ratio 1:1:4:35)

Les sels d'indium et ou de zinc sont dissous dans l'oleylamine. Ensuite $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ est ajouté (dans la boîte à gant). Les mélanges sont transférés dans des tubes RMN d'Young. Ces tubes sont sortis de la boîte à gants, mis sous vide actif à la rampe et chauffés à 85°C pendant 24 heures pour effectuer la réaction de transamination. Le vide actif est nécessaire, sinon le système est fermé et la transamination lente. L'absence d'agitation ralentit également la réaction par rapport aux conditions optimisées dans la verrerie classique. Les mélanges **i** et **iii** deviennent jaunes pâles, correspondant à la formation d'une petite quantité de nanoparticules d' InP , ce qui cohérent avec la présence d'une petite quantité de produit **5** sur les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; le mélange **b** reste incolore et dans ce cas, on n'observe pas le produit **5** en RMN.

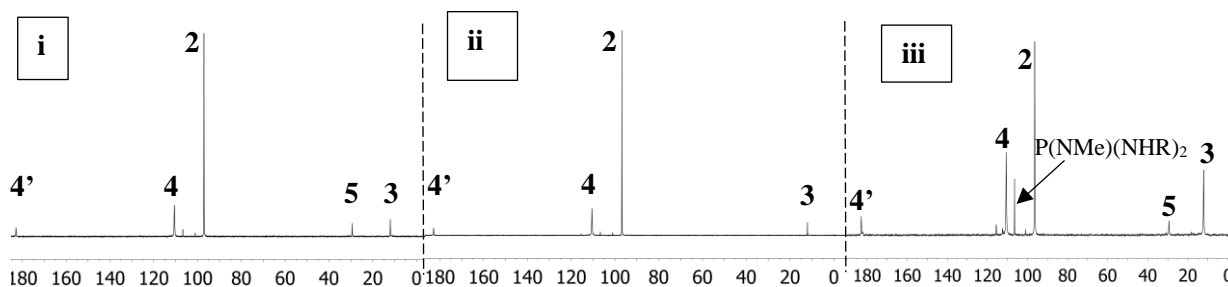


Figure IV-10 : spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ illustrant la réaction de transamination après 24 heures à 85°C sous vide actif, en présence de i) InCl_3 , ii) ZnCl_2 , iii) InCl_3 et ZnCl_2

Ensuite, le bain d'huile est chauffé à 180°C et les différentes réactions mises à réagir pendant une heure. Les mélanges **i** et **iii** deviennent rouge foncé à cause de la formation de nanocristaux d'InP et la quantité du produit **5** augmente. Le mélange **ii** reste incolore et on n'observe pas la formation de **5**.

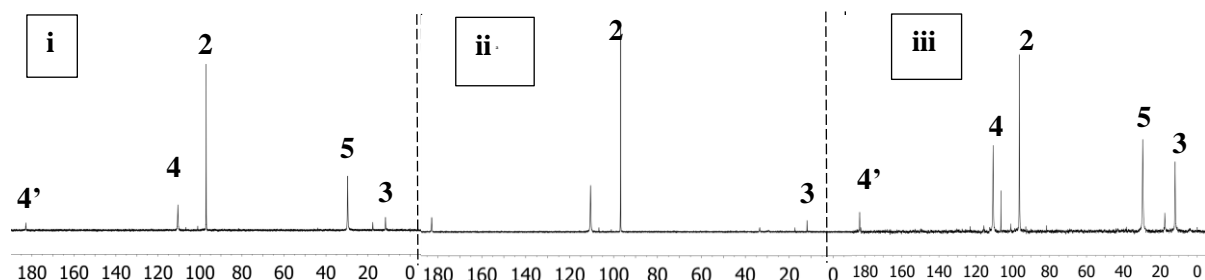


Figure IV-11 : spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après une heure à 180°C en présence de : i) InCl_3 , ii) ZnCl_2 , iii) InCl_3 et ZnCl_2

5) Réaction entre la dicyclohexylphosphine, InCl_3 et un iminophosphorane

Dans un tube RMN d'Young, 50 μL de dicyclohexylphosphine (**7**, 0,23 mmol) sont introduits, suivis de 0,5 mL de THF et de 69 μL de *tert*-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane (**6**, 0,23 mmol). Aucune réaction n'est observée : seuls les produits **6** ($\delta_{\text{P}} = -10,3$ ppm) et **7** ($\delta_{\text{P}} = -27,8$ ppm, $J_{\text{P-H}} = 194$ Hz) sont observés en RMN ^{31}P (Figure IV-12A). 50 mg (0,23 mmol) d' InCl_3 anhydre sont alors ajoutés et le tube est vigoureusement agité afin de dissoudre InCl_3 . On observe alors instantanément la formation quantitative de deux produits : l'acide conjugué de **6** (**8**, 21,2 ppm) et le nouveau produit **9** (-12,5 ppm), dont la structure proposée est indiquée sur la Figure IV-12B.

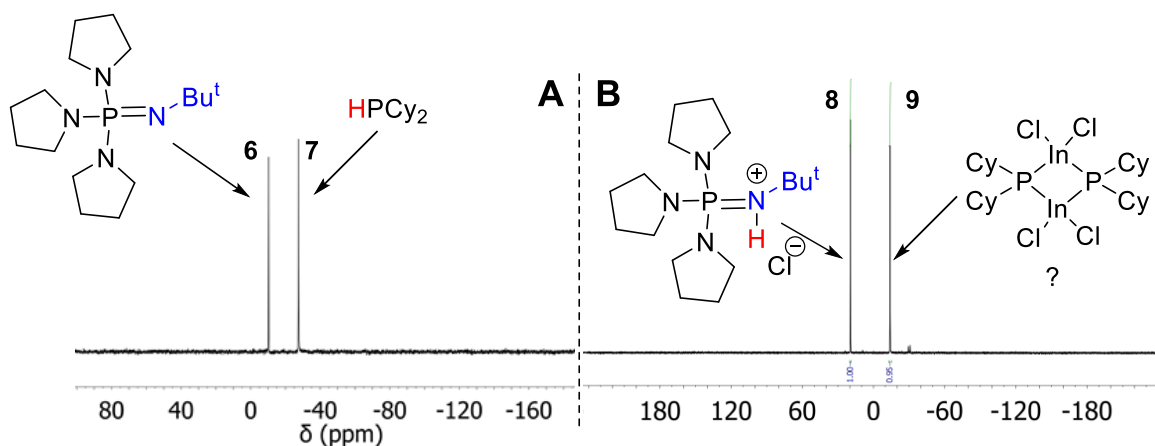
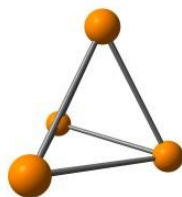


Figure IV-12 : Réaction entre **6, **7** et InCl_3 dans le THF suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**

V) Détails des calculs théoriques

Nous avons effectué les calculs en utilisant le logiciel Gaussian09,¹ la fonctionnelle B3PW91,^{2,3} la base 6-31G* pour tous les atomes non métalliques,⁴ et la base LANL2DZ ECP pour l'indium.⁵ Toutes les géométries ont été optimisées et calculées en phase gaz. Les points stationnaires ont été caractérisés comme des minima de toutes les fréquences de vibration (pas de fréquence imaginaire). Les états de transition sont caractérisés par une unique fréquence imaginaire. Une analyse NBO a été effectuée au même niveau de théorie, en se basant sur les structures optimisées.

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de P₄



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.731430	1.089461	-0.316655
2	15	0	-0.848616	-0.282593	-1.010673
3	15	0	-0.706472	0.243178	1.123647
4	15	0	0.823659	-1.050045	0.203680

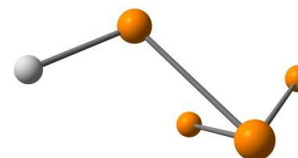
	1	2	3
	A'	A''	A''
Frequencies --	375.2297	375.8492	471.6028
Red. masses --	30.9738	30.9738	30.9738
Frc consts --	2.5694	2.5779	4.0588
IR Inten --	0.0000	0.0000	1.3132

```

Sum of electronic and zero-point Energies=      -1365.339649
Sum of electronic and thermal Energies=         -1365.335262
Sum of electronic and thermal Enthalpies=        -1365.334318
Sum of electronic and thermal Free Energies=     -1365.368350

```

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de HP₄⁻



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.440825	1.565571	0.000000
2	15	0	0.440825	-0.419487	1.080381
3	15	0	0.440825	-0.419487	-1.080381
4	15	0	-1.447384	-0.851402	0.000000
5	1	0	1.873619	1.872071	0.000000

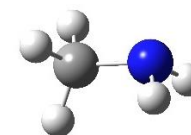
	1	2	3
	A'	A''	A''
Frequencies --	187.3830	282.0222	366.7257
Red. masses --	17.0376	12.6443	12.7928
Frc consts --	0.3525	0.5925	1.0137
IR Inten --	0.3023	0.2107	2.9600


```

Sum of electronic and zero-point Energies=      -1365.855404
Sum of electronic and thermal Energies=         -1365.850261
Sum of electronic and thermal Enthalpies=        -1365.849317
Sum of electronic and thermal Free Energies=     -1365.884958

```

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de CH₃NH₂

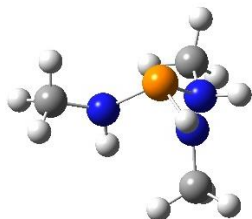


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.748861	-0.000015	-0.124775
2	1	0	1.141480	-0.812393	0.344351
3	6	0	-0.702135	-0.000007	0.017690
4	1	0	-1.085165	-0.001165	1.054135
5	1	0	-1.113311	0.881525	-0.486746
6	1	0	-1.113691	-0.880178	-0.488850
7	1	0	1.141469	0.812359	0.344390

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	332.1754	874.1222	987.8976
Red. masses --	1.0308	1.2221	1.0530
Frc consts --	0.0670	0.5502	0.6055
IR Inten --	47.0890	179.0774	0.0579

Sum of electronic and zero-point Energies= -95.752193
Sum of electronic and thermal Energies= -95.748813
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -95.747869
Sum of electronic and thermal Free Energies= -95.775078

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
P(NHCH₃)₃



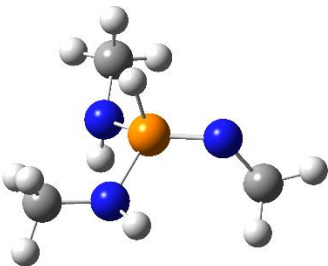
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.095882	0.001356	-0.066834
2	7	0	-0.279941	0.211912	1.631470
3	7	0	1.552674	-0.020104	-0.519362
4	7	0	-0.313109	1.696331	-0.437512
5	1	0	2.117358	0.769653	-0.219672
6	1	0	-0.540560	-0.653753	2.089279
7	1	0	-1.150045	2.015833	0.043614
8	6	0	0.578941	1.063157	2.441951
9	1	0	0.078883	1.323226	3.382934
10	1	0	1.550648	0.604873	2.687048
11	1	0	0.765968	1.990556	1.893797
12	6	0	-0.346355	2.065503	-1.847818
13	1	0	0.580463	1.732875	-2.323647
14	1	0	-1.189342	1.633261	-2.413244
15	1	0	-0.398240	3.156877	-1.938184
16	6	0	2.273689	-1.264910	-0.696177
17	1	0	2.752124	-1.640128	0.222499

18	1	0	1.572144	-2.032008	-1.042044
19	1	0	3.051372	-1.157338	-1.463110

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	74.1896	109.4544	118.9594
Red. masses --	2.7276	1.9550	2.3859
Frc consts --	0.0088	0.0138	0.0199
IR Inten --	1.6422	5.0063	0.5538

Sum of electronic and zero-point Energies= -626.822563
Sum of electronic and thermal Energies= -626.812167
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -626.811223
Sum of electronic and thermal Free Energies= -626.857970

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
HPNCH₃(NHCH₃)₂

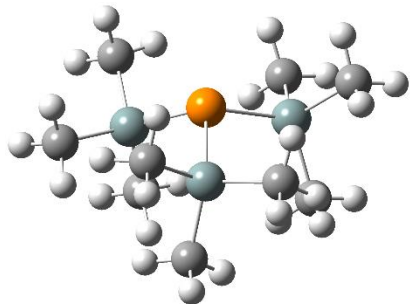


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.066061	-0.092503	0.452371
2	7	0	-0.377413	1.305664	-0.414623
3	1	0	-0.412960	1.140892	-1.416401
4	7	0	1.502126	-0.671376	0.569242
5	7	0	-1.101115	-1.134705	-0.199012
6	1	0	-0.854062	-2.100835	-0.012416
7	6	0	-2.535331	-0.878216	-0.142916
8	1	0	-2.974423	-1.065446	0.849296
9	1	0	-3.054201	-1.509744	-0.872991
10	1	0	-2.717356	0.166552	-0.404671
11	6	0	0.234365	2.579488	-0.057334
12	1	0	-0.333012	3.399736	-0.510298
13	1	0	1.287638	2.669717	-0.358052
14	1	0	0.185434	2.707767	1.029300
15	6	0	2.338178	-1.177823	-0.494457
16	1	0	3.321610	-1.440952	-0.084622
17	1	0	2.518024	-0.449005	-1.302893
18	1	0	1.942079	-2.089269	-0.972583
19	1	0	-0.288137	0.320369	1.749752

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	46.7698	78.9662	96.7204

Red. masses	--	1.3026	1.7672	2.6227
Frc consts	--	0.0017	0.0065	0.0145
IR Inten	--	0.2822	0.7788	2.4319
Sum of electronic and zero-point Energies=				
-626.797338				
Sum of electronic and thermal Energies=				
-626.786754				
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				
-626.785810				
Sum of electronic and thermal Free Energies=				
-626.833899				

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de P(SiMe₃)₃

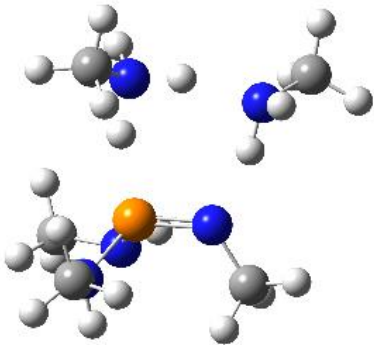


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.272637
3	6	0	1.800251	0.000000	2.861177
4	1	0	1.829205	0.235660	3.933040
5	1	0	2.392868	0.756175	2.334912
6	1	0	2.290560	-0.968799	2.724385
7	6	0	-0.906352	-1.432450	3.121249
8	1	0	-0.837051	-1.322923	4.211764
9	1	0	-0.474174	-2.403473	2.856556
10	1	0	-1.968909	-1.457712	2.856556
11	6	0	-0.770901	1.626842	2.861177
12	1	0	-0.570340	1.753921	3.933040
13	1	0	-1.856341	1.655063	2.724385
14	1	0	-0.341335	2.486183	2.334912
15	14	0	-2.151073	0.055649	-0.731210
16	14	0	0.971419	-1.920041	-0.731210
17	6	0	2.774385	-1.925409	-0.151068
18	1	0	3.321883	-2.714666	-0.682657
19	1	0	2.873755	-2.121504	0.921014
20	1	0	3.266737	-0.971057	-0.367291
21	6	0	1.003128	-1.879585	-2.624524
22	1	0	1.668845	-2.671901	-2.991026
23	1	0	1.383155	-0.922328	-2.997603
24	1	0	0.016970	-2.047597	-3.068317
25	6	0	0.161714	-3.543516	-0.181451
26	1	0	0.717490	-4.395525	-0.595231
27	1	0	-0.874007	-3.621819	-0.529125
28	1	0	0.155710	-3.648458	0.908814
29	6	0	-3.271435	-1.371264	-0.181451
30	1	0	-4.279369	-1.233869	-0.595231
31	1	0	-3.363699	-1.421628	0.908814
32	1	0	-2.898681	-2.340750	-0.529125
33	6	0	-2.128093	0.101628	-2.624524

34	1	0	-3.129161	0.363936	-2.991026
35	1	0	-1.857629	-0.861484	-3.068317
36	1	0	-1.425778	0.854965	-2.997603
37	6	0	-2.927988	1.682647	-0.151068
38	1	0	-3.875668	1.839431	-0.682657
39	1	0	-2.276398	2.536244	-0.367291
40	1	0	-3.147746	1.688473	0.921014

		1	2	3	
		A	A	A	
Frequencies	--	45.6538	49.0319	67.4360	
Red. masses	--	2.8708	2.9842	2.8636	
Frc consts	--	0.0035	0.0042	0.0077	
IR Inten	--	0.0440	0.0292	0.0387	
Sum of electronic and zero-point Energies=					
-1568.529569					
Sum of electronic and thermal Energies=					
-1568.504363					
Sum of electronic and thermal Enthalpies=					
-1568.503419					
Sum of electronic and thermal Free Energies=					
-1568.582326					

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de l'état de transition entre P(NHCH₃)₃ + 2 CH₃NH₂ et HPNCH₃(NHCH₃)₂ + 2 CH₃NH₂

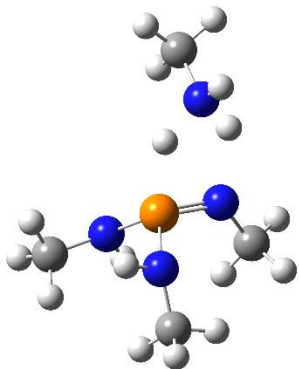


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.023817	0.110439	0.039234
2	7	0	0.110017	-0.088074	1.632354
3	7	0	1.436116	0.135269	-0.904899
4	7	0	-0.363922	1.800271	-0.283412
5	1	0	2.012997	0.942617	-0.678837
6	1	0	-0.920622	-1.411618	2.340143
7	1	0	-1.018551	2.125759	0.423152
8	6	0	0.983256	0.735569	2.446388
9	1	0	1.132631	0.264412	3.429355
10	1	0	1.990337	0.883776	2.015538
11	1	0	0.582524	1.746002	2.642909
12	6	0	-0.788381	2.181576	-1.622074
13	1	0	-0.024364	1.860672	-2.336041
14	1	0	-1.750551	1.740431	-1.942828
15	1	0	-0.880174	3.272874	-1.692862
16	6	0	2.205110	-1.089842	-1.019285
17	1	0	2.690067	-1.418198	-0.085398
18	1	0	1.540930	-1.900366	-1.345338

19	1	0	2.980978	-0.979782	-1.787465
20	1	0	-1.108541	-2.946822	2.975805
21	7	0	-1.617201	-2.176405	2.546485
22	1	0	-1.985083	-2.335167	0.877381
23	6	0	-2.646177	-1.683524	3.458209
24	1	0	-2.263723	-1.393773	4.448978
25	1	0	-3.429954	-2.436891	3.605752
26	1	0	-3.112254	-0.796267	3.016695
27	1	0	-1.221943	-1.253178	-0.314294
28	7	0	-1.987769	-2.194983	-0.191346
29	1	0	-2.918499	-1.911032	-0.496194
30	6	0	-1.511047	-3.377769	-0.914525
31	1	0	-0.495328	-3.600058	-0.576812
32	1	0	-1.482065	-3.177824	-1.989499
33	1	0	-2.144274	-4.250816	-0.726574

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	-401.8278	18.9602	47.0932		
Red. masses --	1.5539	3.3641	3.2405		
Frc consts --	0.1478	0.0007	0.0042		
IR Inten --	2285.5670	0.0150	1.8492		
Sum of electronic and zero-point Energies=				-818.298144	
Sum of electronic and thermal Energies=				-818.279678	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				-818.278734	
Sum of electronic and thermal Free Energies=				-818.346172	

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de l'état de transition $P(NHCH_3)_3 + CH_3NH_2$ et $HPNCH_3(NHCH_3)_2 + CH_3NH_2$



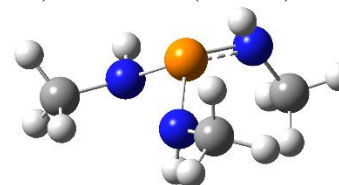
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	15	0	0.019110	-0.124556	-0.220658
2	7	0	-1.417243	0.365260	-1.070756
3	7	0	-0.407220	-1.549229	0.682517
4	7	0	0.611895	0.982746	0.781136
5	1	0	-0.748265	-1.350847	1.618797
6	1	0	-1.584518	-0.217090	-1.887027
7	1	0	2.184195	1.160112	-0.122782
8	6	0	-2.643737	0.677375	-0.350173

9	1	0	-3.402242	1.051793	-1.048154
10	1	0	-3.080729	-0.171244	0.203521
11	1	0	-2.439419	1.476013	0.368827
12	6	0	-0.026349	1.511164	1.962982
13	1	0	-0.614560	2.424762	1.762563
14	1	0	-0.709849	0.812426	2.481751
15	1	0	0.733768	1.794387	2.706796
16	6	0	-1.147166	-2.604853	0.016749
17	1	0	-2.184413	-2.347099	-0.260154
18	1	0	-0.621299	-2.883421	-0.905537
19	1	0	-1.179578	-3.499308	0.650593
20	1	0	2.802978	1.285799	-1.719347
21	7	0	2.623538	0.651656	-0.944238
22	1	0	1.522112	-0.005005	-1.078647
23	6	0	3.773014	-0.169945	-0.573641
24	1	0	4.622958	0.436442	-0.239550
25	1	0	4.086759	-0.789013	-1.419682
26	1	0	3.466955	-0.825169	0.246050

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	-997.1615	42.2464	69.0641		
Red. masses --	1.1010	3.2212	2.4094		
Frc consts --	0.6450	0.0034	0.0068		
IR Inten --	3284.2345	2.1643	3.8859		
Sum of electronic and zero-point Energies=			-722.515988		
Sum of electronic and thermal Energies=			-722.501647		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-722.500703		
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-722.557284		

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de l'état de transition entre $P(NHCH_3)_3$ et $HPNCH_3(NHCH_3)_2$



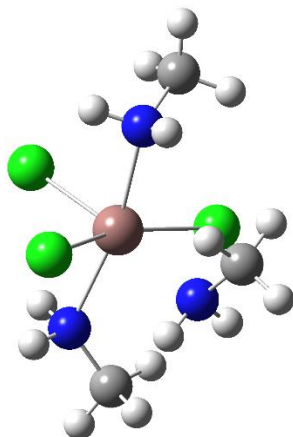
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	15	0	-0.046220	0.181238	0.185578
2	7	0	-0.112731	0.200411	1.855469
3	7	0	1.540712	0.052871	-0.408125
4	7	0	-0.214660	1.874878	-0.251662
5	1	0	2.152275	0.854422	-0.293559
6	1	0	-0.044148	-0.669432	1.098928
7	1	0	-0.980239	2.255540	0.300794
8	6	0	1.048914	0.577238	2.657562
9	1	0	1.067117	-0.005090	3.584870
10	1	0	2.007205	0.443843	2.134241
11	1	0	0.958393	1.637140	2.921260
12	6	0	-0.367806	2.222422	-1.660049
13	1	0	0.467376	1.795991	-2.223510
14	1	0	-1.303325	1.863897	-2.120208
15	1	0	-0.327208	3.312133	-1.776058
16	6	0	2.174721	-1.203385	-0.753969
17	1	0	2.834048	-1.595163	0.035173

18	1	0	1.397612	-1.952318	-0.941094
19	1	0	2.765897	-1.103775	-1.673273

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies	--	-1393.0773	73.0511	81.9851	
Red. masses	--	1.0792	1.8126	1.7529	
Frc consts	--	1.2340	0.0057	0.0069	
IR Inten	--	730.4973	0.9628	0.6890	
Sum of electronic and zero-point Energies=					
Sum of electronic and thermal Energies=					
Sum of electronic and thermal Enthalpies=					
Sum of electronic and thermal Free Energies=					

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$

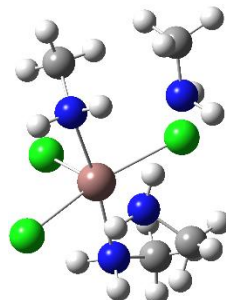


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.010079	0.131783	0.074204
2	17	0	0.037660	-0.047281	-2.375474
3	17	0	0.560575	2.485508	0.367710
4	17	0	-0.253530	-0.546907	2.461948
5	7	0	2.221659	-0.314203	0.374119
6	1	0	2.383112	-1.278201	0.661111
7	7	0	-0.759202	-2.090743	-0.187444
8	1	0	-1.236110	-2.105760	-1.088370
9	7	0	-2.198873	0.863657	0.143560
10	1	0	-2.034040	1.862323	0.000894
11	6	0	0.264985	-3.145330	-0.147500
12	1	0	1.005239	-2.944976	-0.927048
13	1	0	-0.152945	-4.145739	-0.311616
14	1	0	0.744583	-3.126228	0.834843
15	6	0	-3.243151	0.373965	-0.770555

16	1	0	-4.173934	0.945978	-0.681819
17	1	0	-3.461297	-0.673741	-0.544730
18	1	0	-2.870952	0.440484	-1.795410
19	6	0	3.147808	0.082086	-0.706186
20	1	0	4.194919	-0.062303	-0.416599
21	1	0	2.973573	1.135369	-0.934437
22	1	0	2.924768	-0.500185	-1.601814
23	1	0	2.389538	0.255008	1.205612
24	1	0	-2.476020	0.759695	1.120699
25	1	0	-1.439453	-2.246844	0.555369

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies	--	21.6452	31.1252	47.5138	
Red. masses	--	2.6367	2.4038	2.2498	
Frc consts	--	0.0007	0.0014	0.0030	
IR Inten	--	0.4186	0.4015	0.0934	
Sum of electronic and zero-point Energies=					
Sum of electronic and thermal Energies=					
Sum of electronic and thermal Enthalpies=					
Sum of electronic and thermal Free Energies=					

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$



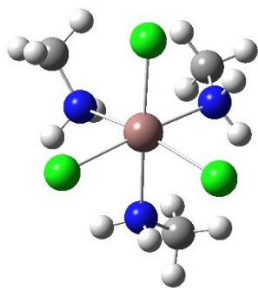
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.010079	0.131783	0.074204
2	17	0	0.037660	-0.047281	-2.375474
3	17	0	0.560575	2.485508	0.367710
4	17	0	-0.253530	-0.546907	2.461948
5	7	0	2.221659	-0.314203	0.374119
6	1	0	2.383112	-1.278201	0.661111
7	7	0	-0.759202	-2.090743	-0.187444
8	1	0	-1.236110	-2.105760	-1.088370
9	7	0	-2.198873	0.863657	0.143560
10	1	0	-2.034040	1.862323	0.000894
11	6	0	0.264985	-3.145330	-0.147500
12	1	0	1.005239	-2.944976	-0.927048
13	1	0	-0.152945	-4.145739	-0.311616

14	1	0	0.744583	-3.126228	0.834843
15	6	0	-3.243151	0.373965	-0.770555
16	1	0	-4.173934	0.945978	-0.681819
17	1	0	-3.461297	-0.673741	-0.544730
18	1	0	-2.870952	0.440484	-1.795410
19	6	0	3.147808	0.082086	-0.706186
20	1	0	4.194919	-0.062303	-0.416599
21	1	0	2.973573	1.135369	-0.934437
22	1	0	2.924768	-0.500185	-1.601814
23	1	0	2.389538	0.255008	1.205612
24	1	0	-2.476020	0.759695	1.120699
25	1	0	-1.439453	-2.246844	0.555369

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	21.6452	31.1252	47.5138
Red. masses --	2.6367	2.4038	2.2498
Frc consts --	0.0007	0.0014	0.0030
IR Inten --	0.4186	0.4015	0.0934

Sum of electronic and zero-point Energies= -1669.826154
Sum of electronic and thermal Energies= -1669.807547
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1669.806603
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1669.876082

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3^*$



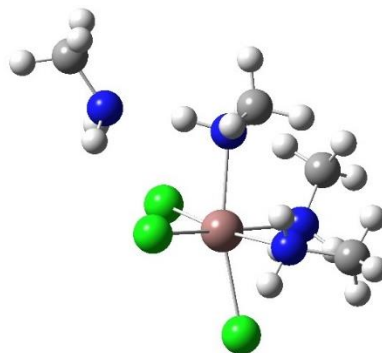
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.352014	0.161382	-0.165500
2	7	0	0.180220	-0.024875	2.190269
3	1	0	1.184495	0.073602	2.351275
4	6	0	-0.307734	-1.219901	2.891266
5	1	0	-0.120166	-1.183870	3.971179
6	1	0	-1.385617	-1.326995	2.735365
7	1	0	0.202480	-2.093117	2.477724
8	1	0	-0.236497	0.825526	2.565491
9	17	0	2.291179	-1.242758	0.156579

10	17	0	-0.012838	0.275105	-2.577349
11	7	0	-1.748613	1.344929	-0.207285
12	6	0	-2.526272	1.726342	0.979103
13	1	0	-3.387730	2.361169	0.738155
14	1	0	-2.889978	0.830446	1.492113
15	1	0	-1.871217	2.282795	1.654358
16	1	0	-1.770347	-1.818976	0.350497
17	1	0	-1.566299	-1.428080	-1.231995
18	6	0	-0.433297	-3.024894	-0.656035
19	1	0	0.154761	-3.329446	0.210511
20	1	0	-1.172982	-3.798197	-0.895260
21	1	0	0.253483	-2.903380	-1.495127
22	7	0	-1.074078	-1.720009	-0.386556
23	1	0	-2.347575	0.954938	-0.933874
24	1	0	-1.339670	2.184598	-0.622060
25	17	0	1.136617	2.390907	0.460675

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	12.8272	32.9756	45.7484
Red. masses --	2.2023	2.5368	2.5206
Frc consts --	0.0002	0.0016	0.0031
IR Inten --	0.2650	1.6612	0.6899

Sum of electronic and zero-point Energies= -1669.812222
Sum of electronic and thermal Energies= -1669.793649
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1669.792705
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1669.862129

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$



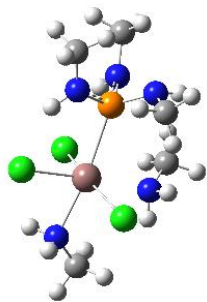
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.381916	0.005714	0.294969
2	7	0	1.110202	0.040323	-1.462116
3	1	0	1.035528	0.936420	-1.941643

4	6	0	1.176229	-1.053710	-2.440158
5	1	0	2.008690	-0.930172	-3.143867
6	1	0	1.327032	-1.990236	-1.895866
7	1	0	0.246684	-1.117183	-3.015923
8	1	0	2.033173	0.076751	-0.948324
9	17	0	-2.376396	0.018222	1.724151
10	17	0	0.870791	-1.909499	1.179658
11	7	0	3.499875	0.066844	0.134853
12	6	0	4.921104	-0.027596	-0.190463
13	1	0	5.587751	-0.017315	0.685437
14	1	0	5.107622	-0.954316	-0.743394
15	1	0	5.204717	0.808215	-0.839063
16	1	0	-0.924044	-2.382106	-1.216734
17	1	0	-1.831227	-2.223263	0.121023
18	6	0	-2.791783	-1.563803	-1.563990
19	1	0	-2.544982	-1.000959	-2.469572
20	1	0	-3.259553	-2.510595	-1.860432
21	1	0	-3.512378	-0.995093	-0.970589
22	7	0	-1.582104	-1.757803	-0.753454
23	1	0	3.210489	-0.703843	0.737215
24	1	0	3.300699	0.912593	0.667812
25	17	0	0.812119	2.000700	1.073084
26	1	0	-2.644786	1.235655	-1.005142
27	1	0	-1.829376	2.222265	-0.013454
28	6	0	-1.265986	2.436031	-1.973150
29	1	0	-1.121843	1.795969	-2.849096
30	1	0	-1.976049	3.229029	-2.238128
31	1	0	-0.313653	2.901155	-1.704697
32	7	0	-1.719223	1.625112	-0.834947

	A	A	A
Frequencies --	30.1724	35.0641	41.9780
Red. masses --	2.8488	2.6997	2.7686
Frc consts --	0.0015	0.0020	0.0029
IR Inten --	0.0084	0.6617	0.6526

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1765.584761
Sum of electronic and thermal Energies=	-1765.561924
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1765.560980
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1765.639595

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)_A$

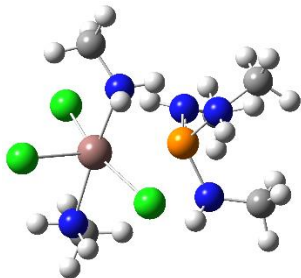


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.885057	-0.170291	0.101724
2	17	0	-1.157829	-1.603879	-1.917555
3	17	0	-0.635206	-1.946273	1.803307
4	17	0	-1.069833	1.773868	1.657987
5	7	0	-3.126350	-0.514980	0.519897
6	1	0	-3.174709	-0.374042	1.529487
7	7	0	-1.227636	1.440988	-1.618988
8	1	0	-2.234050	1.472631	-1.775732
9	6	0	-0.691112	2.810516	-1.543135
10	1	0	-1.152313	3.321514	-0.696625
11	1	0	-0.871514	3.376725	-2.465446
12	1	0	0.383104	2.760874	-1.349475
13	6	0	-4.184431	0.240354	-0.163132
14	1	0	-5.187765	-0.035094	0.182883
15	1	0	-4.123029	0.040995	-1.236914
16	1	0	-4.032473	1.307047	0.024290
17	1	0	-3.232886	-1.517112	0.359875
18	1	0	-0.854516	0.932021	-2.421036
19	15	0	1.779002	0.099973	-0.047915
20	7	0	2.131167	1.673264	0.455289
21	1	0	1.388219	2.031387	1.055538
22	7	0	2.745311	0.069011	-1.451333
23	1	0	2.663006	0.935223	-1.972814
24	6	0	3.465992	2.154055	0.797666
25	1	0	3.777664	1.865263	1.810856
26	1	0	3.491528	3.247047	0.728066
27	1	0	4.189236	1.752685	0.083104
28	6	0	2.757128	-1.118055	-2.305196
29	1	0	1.818195	-1.275834	-2.852105
30	1	0	2.933387	-2.000366	-1.685587
31	1	0	3.582790	-1.033298	-3.019794
32	7	0	2.423825	-1.166209	0.817167
33	1	0	1.736453	-1.652770	1.390869
34	6	0	3.824967	-1.435448	1.093927
35	1	0	4.140204	-1.046581	2.071565
36	1	0	4.442652	-0.974304	0.318684
37	1	0	4.008856	-2.515583	1.075973

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	21.0977	31.0295	48.1748
Red. masses --	2.4446	4.5127	4.2136
Frc consts --	0.0006	0.0026	0.0058
IR Inten --	0.3385	0.4136	2.9759

Sum of electronic and zero-point Energies=	-2200.891922
Sum of electronic and thermal Energies=	-2200.865678
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2200.864734
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2200.950624

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
 $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$: isomer A_1'

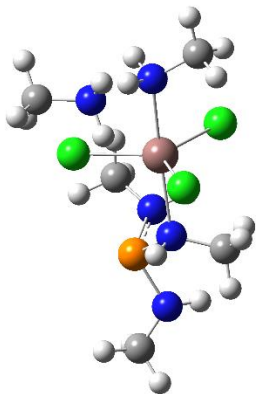


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-1.120441	-0.051987	0.047061
2	17	0	-0.927158	0.102098	-2.414373
3	17	0	-3.519932	0.068452	0.331723
4	17	0	-0.442442	-0.401969	2.484595
5	7	0	-0.910007	2.172444	0.455654
6	1	0	0.098063	2.344642	0.549888
7	7	0	-1.351651	-2.331136	-0.037606
8	1	0	-2.333980	-2.424428	-0.301126
9	6	0	-0.493091	-3.158466	-0.903003
10	1	0	-0.761776	-4.220112	-0.853514
11	1	0	0.548521	-3.035601	-0.594721
12	1	0	-0.593457	-2.803091	-1.930608
13	6	0	-1.537204	3.103750	-0.500568
14	1	0	-1.410556	4.148224	-0.192407
15	1	0	-2.601581	2.868878	-0.569163
16	1	0	-1.089803	2.954042	-1.485028
17	1	0	-1.319228	2.279490	1.384268
18	1	0	-1.287477	-2.618678	0.939875
19	15	0	1.647888	0.018266	-0.021606
20	7	0	2.374657	-1.346914	0.706575
21	1	0	1.700311	-1.695604	1.387442
22	7	0	2.325930	0.250429	-1.541081
23	1	0	1.591007	0.163481	-2.241603
24	7	0	2.107939	1.442874	0.835185
25	1	0	1.884665	1.339731	1.823666
26	6	0	3.718793	-1.334034	1.283602
27	1	0	3.952004	-2.333501	1.664780
28	1	0	3.832114	-0.618283	2.111245
29	1	0	4.458360	-1.094568	0.515898
30	6	0	3.629479	-0.226167	-1.981900
31	1	0	3.762131	0.042778	-3.034196
32	1	0	3.747247	-1.314679	-1.886266
33	1	0	4.431348	0.261735	-1.417382
34	6	0	3.336027	2.188367	0.581086
35	1	0	3.276287	3.164873	1.073946
36	1	0	3.418895	2.359201	-0.495541
37	1	0	4.250130	1.684396	0.929199

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	32.0898	49.3361	63.2559
Red. masses --	4.0348	5.4006	4.9063
Frc consts --	0.0024	0.0077	0.0116
IR Inten --	0.1116	0.0113	2.7444

Sum of electronic and zero-point Energies=-2200.888489
Sum of electronic and thermal Energies=-2200.862641
Sum of electronic and thermal Enthalpies=-2200.861697
Sum of electronic and thermal Free Energies=-2200.945513

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de
InCl₃(NH₂CH₃)₂(P(NHCH₃)₃): isomère A_{II}

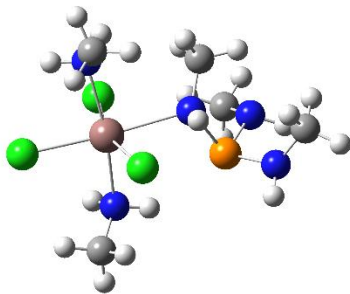


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.607373	-0.335462	-0.040316
2	17	0	-1.512027	0.010158	-2.259306
3	17	0	0.128041	-2.492858	0.730880
4	17	0	-0.537955	1.575630	1.390267
5	7	0	-2.694729	-0.761373	0.714741
6	1	0	-3.277048	0.059546	0.419082
7	7	0	-4.183041	1.499977	-0.367263
8	1	0	-5.087606	1.269137	-0.772412
9	6	0	-4.273813	2.740574	0.407096
10	1	0	-4.960578	2.593393	1.247135
11	1	0	-4.623069	3.608843	-0.172032
12	1	0	-3.287675	2.972194	0.818910
13	6	0	-3.341941	-2.007181	0.263621
14	1	0	-4.360069	-2.098687	0.660557
15	1	0	-2.749593	-2.867503	0.582705
16	1	0	-3.386469	-1.999841	-0.828275
17	1	0	-2.650443	-0.738943	1.733838
18	1	0	-3.544834	1.618898	-1.153181
19	15	0	2.732469	0.821448	0.090203
20	7	0	4.102778	0.521871	-0.894055
21	1	0	4.452880	-0.431820	-0.908228
22	7	0	1.453947	0.110027	-1.015228
23	1	0	1.187800	0.880927	-1.633728
24	6	0	5.182278	1.504100	-0.872257
25	1	0	5.762076	1.442824	-1.800593
26	1	0	5.872403	1.383200	-0.024039
27	1	0	4.751081	2.508118	-0.814837
28	6	0	1.856949	-1.017297	-1.890773
29	1	0	1.025436	-1.262124	-2.557652

30	1	0	2.073994	-1.896924	-1.280293
31	1	0	2.734275	-0.748638	-2.487014
32	7	0	2.746475	-0.364104	1.292639
33	1	0	2.494675	-1.322971	1.070980
34	6	0	2.517839	-0.012601	2.689203
35	1	0	2.636797	1.067407	2.813515
36	1	0	3.249510	-0.513770	3.335316
37	1	0	1.507832	-0.277491	3.024198

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	-10.2272	27.7971	33.5410		
Red. masses --	2.7900	3.6144	5.1649		
Frc consts --	0.0002	0.0016	0.0034		
IR Inten --	2.1060	0.3440	2.4373		
Sum of electronic and zero-point Energies=				-2200.884813	
Sum of electronic and thermal Energies=				-2200.858971	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				-2200.858027	
Sum of electronic and thermal Free Energies=				-2200.944016	

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$: isomère **A_{II}**

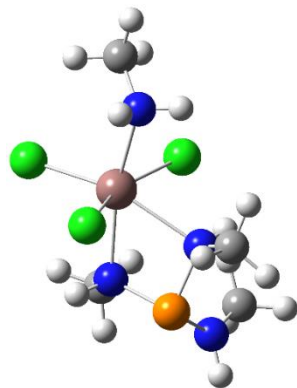


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	1.052267	-0.083548	0.000563
2	17	0	0.830708	2.185607	-0.978913
3	17	0	3.438504	-0.447768	-0.393333
4	17	0	0.499690	-2.240858	1.096927
5	7	0	0.582369	-1.129361	-1.965495
6	1	0	-0.435525	-1.150763	-2.067290
7	7	0	1.758663	0.610606	2.083839
8	1	0	2.624395	0.067405	2.108098
9	6	0	2.058464	2.033017	2.323880
10	1	0	2.507767	2.197107	3.310352
11	1	0	1.141111	2.619824	2.240189
12	1	0	2.744848	2.376401	1.547910
13	6	0	1.225192	-0.611835	-3.188929
14	1	0	0.981540	-1.226487	-4.063303
15	1	0	2.305857	-0.600723	-3.034431
16	1	0	0.891768	0.414456	-3.353671
17	1	0	0.881239	-2.086843	-1.775496
18	1	0	1.155977	0.220596	2.806970
19	15	0	-2.428827	-0.158421	-0.683657
20	7	0	-1.261277	0.506251	0.546937

21	1	0	-1.123311	1.480649	0.259673
22	7	0	-3.511763	-0.999645	0.359026
23	1	0	-4.457166	-0.861152	0.012806
24	7	0	-3.448937	1.139400	-1.083711
25	1	0	-3.178674	1.573007	-1.958776
26	6	0	-1.616690	0.453692	1.977325
27	1	0	-0.986930	1.167400	2.519758
28	1	0	-1.422042	-0.551725	2.357513
29	1	0	-2.665459	0.698334	2.165217
30	6	0	-3.242126	-2.410882	0.643217
31	1	0	-3.913374	-2.747947	1.440192
32	1	0	-2.214651	-2.529102	0.998334
33	1	0	-3.377163	-3.069629	-0.228209
34	6	0	-4.056734	2.070377	-0.137869
35	1	0	-3.349550	2.814854	0.256867
36	1	0	-4.476194	1.513101	0.703469
37	1	0	-4.876469	2.605722	-0.628399

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	-6.3119	32.5873	39.3610		
Red. masses --	3.9831	3.0416	3.6979		
Frc consts --	0.0001	0.0019	0.0034		
IR Inten --	0.0694	0.5226	1.3345		
Sum of electronic	and zero-point Energies=			-2200.881207	
Sum of electronic	and thermal Energies=			-2200.855996	
Sum of electronic	and thermal Enthalpies=			-2200.855052	
Sum of electronic	and thermal Free Energies=			-2200.937897	

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_1(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$: isomère **A_{II}"**

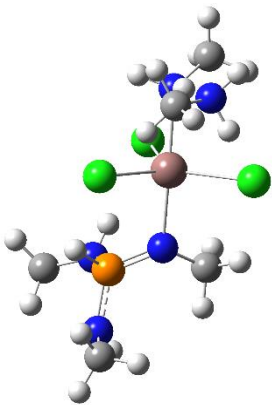


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.737711	-0.023180	-0.110885
2	17	0	0.968865	2.135419	-1.289484
3	17	0	2.107476	-1.451705	-1.454227
4	17	0	0.107643	-1.589983	1.721603
5	7	0	2.352124	0.787457	1.292779

6	1	0	2.712539	1.605966	0.799680
7	6	0	3.440807	-0.151907	1.637514
8	1	0	3.910151	-0.497266	0.714691
9	1	0	3.004537	-1.014378	2.145232
10	1	0	4.191098	0.318707	2.282745
11	1	0	1.906011	1.125966	2.144316
12	7	0	-1.265320	1.053319	0.833057
13	1	0	-1.439413	0.370823	1.574840
14	7	0	-1.179183	-0.388647	-1.327056
15	1	0	-0.931711	0.019962	-2.231069
16	15	0	-2.322181	0.800842	-0.568624
17	6	0	-1.307279	2.423506	1.372493
18	1	0	-2.311442	2.719479	1.701717
19	1	0	-0.955154	3.114915	0.603841
20	1	0	-0.633452	2.486118	2.232897
21	6	0	-1.594867	-1.789777	-1.539369
22	1	0	-2.579076	-1.856925	-2.016764
23	1	0	-1.614128	-2.313612	-0.582647
24	1	0	-0.843755	-2.271185	-2.170629
25	7	0	-3.589451	-0.129888	0.018109
26	1	0	-4.489018	0.172842	-0.330902
27	6	0	-3.644334	-1.193496	1.014653
28	1	0	-4.085356	-2.105172	0.593983
29	1	0	-4.239213	-0.887175	1.884482
30	1	0	-2.638628	-1.444939	1.362162

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	29.7525	44.5547	49.3965
Red. masses --	2.1257	4.2573	3.8351
Frc consts --	0.0011	0.0050	0.0055
IR Inten --	0.2766	4.5375	0.7253
Sum of electronic and zero-point Energies=		-2105.120775	
Sum of electronic and thermal Energies=		-2105.099163	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-2105.098219	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-2105.173057	

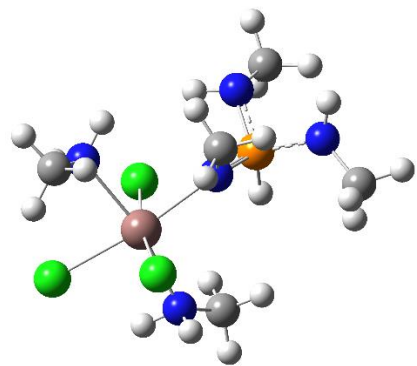
Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de InCl3(NH2CH3)2(P(NHCH3)3): isomère A_{III}



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.614029	-0.302977	0.103094
2	17	0	1.742295	0.259800	2.159221
3	17	0	-0.272009	-2.537786	-0.402116
4	17	0	0.598282	1.286244	-1.725167
5	7	0	2.607274	-1.006934	-0.723143
6	1	0	3.261004	-0.195634	-0.626528
7	7	0	4.319978	1.289057	-0.118611
8	1	0	5.242575	1.063902	0.246889
9	6	0	4.400967	2.421704	-1.043242
10	1	0	5.015903	2.142330	-1.905262
11	1	0	4.826571	3.336338	-0.602074
12	1	0	3.396635	2.648835	-1.411315
13	6	0	3.217130	-2.202736	-0.115921
14	1	0	4.178392	-2.447736	-0.584004
15	1	0	2.537218	-3.051561	-0.216203
16	1	0	3.378937	-2.007476	0.946989
17	1	0	2.457697	-1.154607	-1.721294
18	1	0	3.747635	1.531127	0.689635
19	15	0	-2.596725	0.436532	-0.154953
20	7	0	-3.866097	1.457028	0.222691
21	1	0	-4.532868	1.063908	0.878582
22	7	0	-1.372941	0.268366	0.869923
23	6	0	-3.639914	2.893839	0.362560
24	1	0	-3.183343	3.168616	1.321479
25	1	0	-4.592245	3.421345	0.253432
26	1	0	-2.976540	3.233341	-0.438450
27	6	0	-1.688155	-0.171437	2.238712
28	1	0	-0.886664	0.158301	2.903780
29	1	0	-1.773791	-1.263332	2.315368
30	1	0	-2.626596	0.271227	2.600626
31	7	0	-3.387677	-1.001522	-0.434218
32	1	0	-2.726625	-1.778272	-0.379776
33	6	0	-4.442823	-1.174747	-1.429779
34	1	0	-5.110226	-0.310017	-1.407075
35	1	0	-5.029044	-2.065402	-1.182956
36	1	0	-4.049045	-1.286417	-2.448988
37	1	0	-2.044778	1.036978	-1.293599

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	15.4628	27.2369	33.6486
Red. masses --	3.7796	3.8599	4.4627
Frc consts --	0.0005	0.0017	0.0030
IR Inten --	0.0727	0.3698	2.4194
Sum of electronic and zero-point Energies=		-2200.881717	
Sum of electronic and thermal Energies=		-2200.855194	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-2200.854250	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-2200.942790	

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$: isomère **A_{III}'**

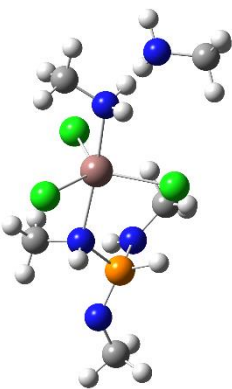


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	-0.025614	0.002088	0.046920
2	17	0	-0.041196	0.067118	2.533988
3	17	0	2.427832	-0.059424	-0.184428
4	17	0	-2.563496	-0.095395	-0.059428
5	7	0	-0.263606	2.277596	0.256617
6	1	0	-0.979574	2.298723	0.984584
7	7	0	0.100151	-2.276276	0.396981
8	1	0	-0.079206	-2.254251	1.404129
9	6	0	-0.722694	-3.301653	-0.257090
10	1	0	-1.773538	-3.015016	-0.171047
11	1	0	-0.581106	-4.293874	0.188250
12	1	0	-0.454154	-3.356106	-1.315493
13	6	0	0.919789	3.044410	0.690858
14	1	0	0.677428	4.096171	0.884017
15	1	0	1.693501	2.977763	-0.075969
16	1	0	1.304436	2.582786	1.602248
17	1	0	-0.681254	2.683473	-0.578944
18	1	0	1.097084	-2.468896	0.289677
19	15	0	-1.378458	-0.417136	-3.070008
20	7	0	-1.074384	-0.883575	-4.651471

21	1	0	-1.030402	-0.109190	-5.305290
22	7	0	-0.162877	0.172419	-2.206958
23	6	0	-0.134380	-1.965465	-4.930726
24	1	0	0.915475	-1.689791	-4.767923
25	1	0	-0.261599	-2.292378	-5.966885
26	1	0	-0.366725	-2.819843	-4.286987
27	6	0	0.716018	1.144308	-2.870687
28	1	0	1.681523	1.138381	-2.358357
29	1	0	0.310921	2.167372	-2.852741
30	1	0	0.901393	0.886786	-3.923248
31	7	0	-2.649695	0.647179	-3.295670
32	1	0	-2.833922	1.094825	-2.397864
33	6	0	-3.890052	0.233234	-3.958173
34	1	0	-3.651144	-0.288029	-4.887413
35	1	0	-4.475066	1.124415	-4.204886
36	1	0	-4.503419	-0.426437	-3.329744
37	1	0	-1.765191	-1.624369	-2.476146

	1		2		3
	A		A		A
Frequencies --	17.4689		34.6660		40.1009
Red. masses --	2.8595		3.2932		4.1023
Frc consts --	0.0005		0.0023		0.0039
IR Inten --	0.1402		0.3852		0.0803
Sum of electronic and zero-point Energies=				-2200.876289	
Sum of electronic and thermal Energies=				-2200.850121	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				-2200.849177	
Sum of electronic and thermal Free Energies=				-2200.935514	

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{InCl}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{NHCH}_3)_3)$: isomère **A_{III}''**



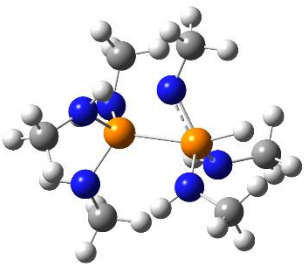
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	49	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	17	0	0.000000	0.000000	2.411920
3	17	0	2.041333	0.000000	-1.366613
4	17	0	-2.080630	0.333293	-1.195117
5	7	0	0.152713	2.263594	0.063805
6	1	0	-0.656543	2.589993	0.641276
7	7	0	-2.013867	2.931008	1.916068
8	1	0	-1.795927	3.645856	2.606695
9	6	0	-3.385589	3.093826	1.430001
10	1	0	-3.476335	4.057413	0.917614
11	1	0	-4.152888	3.052662	2.218595
12	1	0	-3.596335	2.307971	0.699407
13	6	0	1.397607	2.852099	0.587717
14	1	0	1.360066	3.948319	0.581183
15	1	0	2.244063	2.513824	-0.013884
16	1	0	1.538341	2.507429	1.615084
17	1	0	-0.013231	2.580266	-0.891532
18	1	0	-1.910638	2.036290	2.393833
19	15	0	-0.389377	-2.893131	-1.549381
20	7	0	-1.071680	-4.419124	-1.583127
21	1	0	-0.410112	-5.172427	-1.427624
22	7	0	-0.048206	-2.199975	-0.142457
23	6	0	-2.402361	-4.643863	-1.022832
24	1	0	-2.405502	-4.707949	0.072325
25	1	0	-2.817618	-5.566945	-1.438267
26	1	0	-3.060101	-3.820280	-1.316147
27	6	0	0.845108	-2.926500	0.774343
28	1	0	0.653708	-2.581842	1.793169
29	1	0	1.905057	-2.755360	0.544858
30	1	0	0.660053	-4.009376	0.747166
31	7	0	0.965683	-3.105282	-2.492991
32	6	0	0.934022	-3.576035	-3.875695
33	1	0	0.210425	-4.389554	-3.966774
34	1	0	1.920606	-3.964252	-4.147327
35	1	0	0.661800	-2.784138	-4.586407
36	1	0	-1.387694	-2.094735	-2.121763
37	1	0	-0.256349	-1.658148	-0.721297

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	24.5168	28.7932	32.4995
Red. masses --	4.0254	4.0207	3.9069
Frc consts --	0.0014	0.0020	0.0024
IR Inten --	0.1177	0.5180	0.1165

Sum of electronic and zero-point Energies= -2200.854512
Sum of electronic and thermal Energies= -2200.828134
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2200.827190
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2200.914675

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de E1

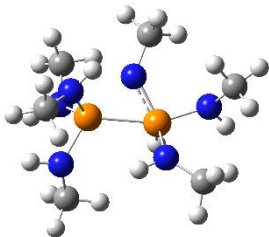


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.967278	-0.025451	0.110338
2	7	0	1.475318	1.338673	1.020750
3	1	0	2.276930	1.098549	1.595054
4	7	0	1.558850	-1.254297	1.216781
5	1	0	2.567685	-1.366812	1.282134
6	7	0	2.029877	-0.423932	-1.166617
7	1	0	1.596646	-0.175963	-2.045342
8	6	0	1.565842	2.684508	0.476607
9	1	0	0.573616	3.024450	0.173764
10	1	0	2.236975	2.764798	-0.391913
11	1	0	1.932794	3.358804	1.259322
12	6	0	0.923743	-1.362383	2.520268
13	1	0	1.127438	-2.346376	2.962138
14	1	0	-0.161800	-1.273117	2.398119
15	1	0	1.233806	-0.592709	3.247468
16	6	0	2.884790	-1.596745	-1.245180
17	1	0	3.308987	-1.644999	-2.253780
18	1	0	2.365647	-2.542572	-1.039470
19	1	0	3.734931	-1.518396	-0.555432
20	1	0	-2.443618	0.332021	-1.033281
21	15	0	-1.232282	-0.002017	-0.325690
22	7	0	-0.180614	1.001121	-1.134222
23	6	0	-0.424436	1.879333	-2.264729
24	1	0	0.179284	1.595009	-3.140851
25	1	0	-0.189260	2.928454	-2.033809
26	1	0	-1.479181	1.836884	-2.571706
27	7	0	-1.407026	-1.669226	-0.663082
28	1	0	-0.765719	-2.246424	-0.128618
29	7	0	-1.859720	0.451500	1.221148
30	1	0	-1.115296	0.837956	1.795699
31	6	0	-3.081742	1.242559	1.308830
32	1	0	-3.378019	1.333497	2.360354
33	1	0	-3.893654	0.728824	0.785606
34	1	0	-2.997877	2.257701	0.887853
35	6	0	-2.691543	-2.296744	-0.921355
36	1	0	-3.269241	-2.514933	-0.009481
37	1	0	-2.546642	-3.235075	-1.470931
38	1	0	-3.296091	-1.637585	-1.552559

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	38.4469	52.8569	69.3912
Red. masses --	3.0608	2.7522	2.8519
Frc consts --	0.0027	0.0045	0.0081
IR Inten --	0.9004	0.7919	2.2517

Sum of electronic and zero-point Energies=-1253.587855
Sum of electronic and thermal Energies=-1253.566195
Sum of electronic and thermal Enthalpies=-1253.565251
Sum of electronic and thermal Free Energies=-1253.637799

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de **E2**

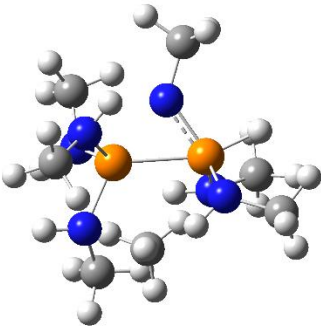


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.099776	0.000841	-0.002295
2	7	0	-2.018948	0.964869	-1.075918
3	1	0	-2.961205	0.601668	-1.165315
4	7	0	-1.995496	-1.499307	-0.248522
5	1	0	-2.949254	-1.536533	0.104975
6	7	0	-1.560438	0.198971	1.633194
7	1	0	-0.828741	0.687841	2.129230
8	6	0	-1.964625	2.414184	-1.142029
9	1	0	-0.969577	2.734315	-1.458350
10	1	0	-2.203094	2.910450	-0.188367
11	1	0	-2.680968	2.760932	-1.895858
12	6	0	-1.896679	-2.112907	-1.564045
13	1	0	-2.254260	-3.149982	-1.526460
14	1	0	-0.843473	-2.141881	-1.865344
15	1	0	-2.447397	-1.587980	-2.362068
16	6	0	-2.319166	-0.735481	2.443693
17	1	0	-2.322776	-0.373197	3.477348
18	1	0	-1.922601	-1.760552	2.436162
19	1	0	-3.370083	-0.777512	2.127793
20	15	0	1.083194	-0.049536	-0.512321
21	7	0	0.388694	1.263396	0.244737
22	6	0	0.935517	2.570585	0.578614
23	1	0	1.802796	2.804784	-0.051633
24	1	0	1.251338	2.635076	1.632563
25	1	0	0.177639	3.347101	0.422066
26	7	0	1.373943	-1.584367	0.184235
27	1	0	0.523581	-2.080310	0.427477
28	6	0	2.554181	-2.422721	0.089066
29	1	0	2.340042	-3.360553	-0.442252
30	1	0	2.962855	-2.676697	1.078209
31	1	0	3.332513	-1.900079	-0.471124
32	7	0	2.730731	0.511837	-0.636722
33	1	0	3.215436	0.191057	-1.467232
34	6	0	3.603631	0.675761	0.511282
35	1	0	4.084912	-0.252421	0.860979
36	1	0	3.027356	1.073092	1.351746
37	1	0	4.396343	1.402393	0.288720

38	1	0	0.980788	-0.144893	-1.930531

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	40.6609	42.6695	62.4287		
Red. masses --	2.3236	2.2603	3.1002		
Frc consts --	0.0023	0.0024	0.0071		
IR Inten --	0.9606	0.4057	2.4243		
Sum of electronic and zero-point Energies=			-1253.576792		
Sum of electronic and thermal Energies=			-1253.555367		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-1253.554423		
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-1253.626089		

Coordonnées cartésiennes, fréquence négative et deux fréquences, et thermochimie de l'état de transition **ET**



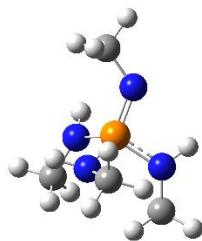
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.034170	0.000102	-0.109287
2	7	0	0.024764	0.009796	1.610128
3	1	0	0.975778	-0.025857	1.963292
4	7	0	1.577270	-0.814131	-0.310645
5	1	0	2.410483	-0.282772	-0.069751
6	7	0	0.539755	1.486944	-0.786127
7	1	0	-0.257958	1.935834	-1.214354
8	6	0	-0.824994	0.880714	2.406877
9	1	0	-1.872715	0.667164	2.186954
10	1	0	-0.647182	1.952233	2.227569
11	1	0	-0.649462	0.675109	3.469439
12	6	0	1.686118	-2.199070	0.119287
13	1	0	2.550790	-2.678404	-0.357784
14	1	0	0.789784	-2.744753	-0.196321
15	1	0	1.782556	-2.335189	1.210103
16	6	0	1.797285	1.742090	-1.468033
17	1	0	1.743452	2.734395	-1.928334
18	1	0	2.038690	1.007906	-2.248746
19	1	0	2.635999	1.774704	-0.760375
20	1	0	-3.153261	-1.114958	-1.434046

21	15	0	-1.795005	-0.989260	-0.969776
22	7	0	-1.865375	0.534572	-0.312926
23	6	0	-2.980702	1.470802	-0.265743
24	1	0	-3.276260	1.828012	-1.264344
25	1	0	-2.686810	2.348904	0.321661
26	1	0	-3.876252	1.046435	0.212578
27	7	0	-1.160055	-1.313890	-2.522826
28	1	0	-0.156749	-1.467396	-2.512489
29	7	0	-1.883950	-2.379247	0.052369
30	1	0	-1.312414	-2.235694	0.881084
31	6	0	-3.172201	-2.983206	0.370738
32	1	0	-3.008130	-3.938839	0.882643
33	1	0	-3.716862	-3.198595	-0.553221
34	1	0	-3.821409	-2.361227	1.008026
35	6	0	-1.867282	-2.093843	-3.524033
36	1	0	-1.804273	-3.181751	-3.364459
37	1	0	-1.471547	-1.868386	-4.522009
38	1	0	-2.925588	-1.814101	-3.520456

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-103.7233	44.4054	61.9349
Red. masses --	1.0287	3.3340	2.7793
Frc consts --	0.0065	0.0039	0.0063
IR Inten --	0.1018	0.8696	1.1836

Sum of electronic and zero-point Energies= -1253.587060
Sum of electronic and thermal Energies= -1253.566157
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1253.565213
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1253.635948

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{CH}_3\text{N}=\text{P}(\text{NHCH}_3)_3$ (**D**)



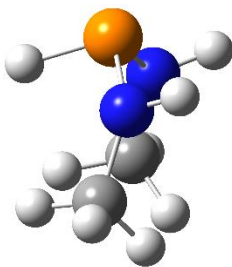
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.267818	-0.037017	-0.188386
2	7	0	0.219516	0.777106	1.222997
3	1	0	-0.156711	0.331989	2.054053
4	7	0	0.797013	0.633691	-1.302825
5	1	0	0.387840	0.624551	-2.229496
6	7	0	-1.658700	0.055242	-0.878956
7	7	0	0.096449	-1.604292	0.337070

8	1	0	-0.378382	-2.295888	-0.231034
9	6	0	1.307836	-2.081742	0.985224
10	1	0	2.063448	-2.450020	0.275765
11	1	0	1.071385	-2.894426	1.683971
12	1	0	1.750341	-1.263259	1.557642
13	6	0	2.234768	0.452217	-1.246095
14	1	0	2.726522	1.212822	-1.863213
15	1	0	2.576838	-0.537566	-1.587523
16	1	0	2.572403	0.594006	-0.215163
17	6	0	0.154123	2.233359	1.276609
18	1	0	0.761196	2.599054	2.112724
19	1	0	-0.867727	2.622574	1.387761
20	1	0	0.569399	2.633370	0.348555
21	6	0	-2.920875	-0.329318	-0.295977
22	1	0	-3.685578	-0.371535	-1.083118
23	1	0	-3.289751	0.390355	0.455395
24	1	0	-2.919000	-1.320092	0.192920

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	49.7049	58.9728	82.0326
Red. masses --	2.2712	1.5479	1.6858
Frc consts --	0.0033	0.0032	0.0067
IR Inten --	0.9342	1.8329	0.6158

Sum of electronic and zero-point Energies= -721.396774
Sum of electronic and thermal Energies= -721.383249
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -721.382304
Sum of electronic and thermal Free Energies= -721.436872

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $\text{HP}(\text{NHCH}_3)_2$ (**F**)

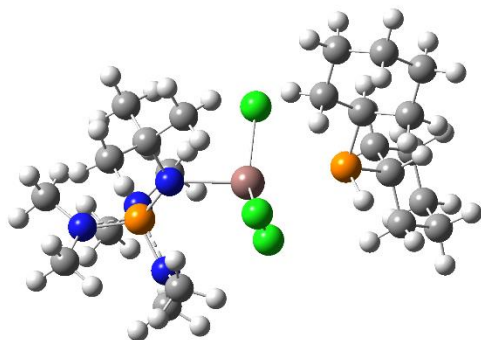


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.000008	1.093664	0.177414
2	1	0	0.000151	0.609126	1.515560
3	7	0	1.435802	0.268670	-0.262354
4	1	0	1.852918	0.611968	-1.118874
5	7	0	-1.436019	0.268711	-0.262017
6	1	0	-1.853226	0.612176	-1.118426

7	6	0	1.791416	-1.099821	0.060419
8	1	0	1.334645	-1.851113	-0.603041
9	1	0	1.469663	-1.318327	1.085010
10	1	0	2.880414	-1.230717	0.021971
11	6	0	-1.791253	-1.099965	0.060279
12	1	0	-2.880325	-1.230847	0.023320
13	1	0	-1.467969	-1.319374	1.084182
14	1	0	-1.335619	-1.850803	-0.604506

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	107.2566	123.2876	145.2884		
Red. masses --	2.8129	2.8336	1.1176		
Frc consts --	0.0191	0.0254	0.0139		
IR Inten --	3.1057	0.9805	3.6457		
Sum of electronic and zero-point Energies=			-532.232117		
Sum of electronic and thermal Energies=			-532.224627		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-532.223683		
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-532.263444		

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NtBu}-\text{InCl}_3\text{-HPCy}_2$; la molécule a été optimisée avec les paramètres sus-cités, en prenant en plus en compte le solvant (THF) par la méthode PCM.



Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

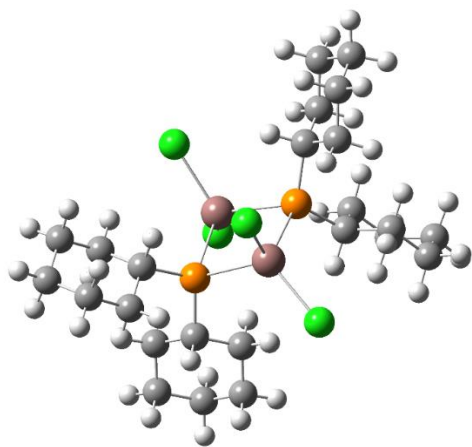
1	15	0	2.786928	0.083303	-0.557539
2	1	0	3.098154	0.011944	-1.937030
3	6	0	3.808550	-1.341842	0.089514
4	6	0	3.021943	-2.661411	0.055912
5	6	0	5.154288	-1.499931	-0.637152
6	1	0	4.001718	-1.088641	1.143499
7	6	0	3.844313	-3.813804	0.642623
8	1	0	2.748569	-2.897060	-0.982094
9	1	0	2.084974	-2.552131	0.613722

10	6	0	5.975165	-2.652238	-0.045896
11	1	0	4.960404	-1.702544	-1.700604
12	1	0	5.735219	-0.570851	-0.593986
13	6	0	5.190716	-3.965776	-0.067438
14	1	0	3.270046	-4.746825	0.578215
15	1	0	4.016290	-3.623733	1.712476
16	1	0	6.915785	-2.757123	-0.601850
17	1	0	6.248534	-2.406733	0.991003
18	1	0	5.778292	-4.767839	0.397394
19	1	0	5.017741	-4.266185	-1.111559
20	6	0	3.764900	1.603794	-0.083803
21	6	0	3.607818	2.721352	-1.127528
22	6	0	3.396630	2.105269	1.321103
23	1	0	4.821288	1.295980	-0.075067
24	6	0	4.432059	3.953897	-0.738501
25	1	0	2.548093	2.998317	-1.205579
26	1	0	3.918410	2.360916	-2.116677
27	6	0	4.226878	3.335929	1.699993
28	1	0	2.328973	2.359983	1.340274
29	1	0	3.539838	1.310557	2.063585
30	6	0	4.077080	4.452475	0.664275
31	1	0	4.276511	4.749437	-1.478669
32	1	0	5.502009	3.698828	-0.772250
33	1	0	3.926228	3.692221	2.693660
34	1	0	5.286969	3.050387	1.776088
35	1	0	4.707804	5.309654	0.933569
36	1	0	3.037677	4.812182	0.668742
37	49	0	-0.068154	-0.098400	-0.193178
38	17	0	-0.195718	2.268373	-0.607415
39	17	0	0.641487	-0.275994	2.171746
40	17	0	0.226949	-1.367261	-2.279590
41	7	0	-2.167770	-0.794292	0.148124
42	15	0	-3.406396	0.258923	-0.036408
43	7	0	-3.547586	1.341365	1.225791
44	7	0	-4.987147	-0.310087	-0.120675
45	7	0	-3.101510	1.058244	-1.465782
46	6	0	-2.708694	0.380601	-2.694953
47	1	0	-3.498692	0.454279	-3.456871
48	1	0	-2.492146	-0.670106	-2.503757
49	1	0	-1.801257	0.846043	-3.098302
50	6	0	-3.487674	2.446275	-1.672570
51	1	0	-4.481906	2.536123	-2.135013
52	1	0	-2.751317	2.914239	-2.334286
53	1	0	-3.474868	2.997690	-0.733242
54	6	0	-5.797823	-0.641120	1.043120
55	1	0	-5.970696	-1.723527	1.125603
56	1	0	-6.775445	-0.148857	0.956966
57	1	0	-5.319472	-0.293385	1.958843
58	6	0	-5.628970	-0.669590	-1.376891
59	1	0	-6.631393	-0.224022	-1.409946
60	1	0	-5.735335	-1.758110	-1.484646
61	1	0	-5.063275	-0.292393	-2.226895
62	6	0	-2.491368	1.591431	2.196246
63	1	0	-1.998580	2.554438	2.011628
64	1	0	-1.742291	0.802276	2.165070
65	1	0	-2.927910	1.607099	3.203293
66	6	0	-4.675378	2.257163	1.369259
67	1	0	-4.337909	3.300372	1.306335
68	1	0	-5.150993	2.115526	2.349038
69	1	0	-5.423029	2.084950	0.593588
70	6	0	-2.354755	-2.179165	0.724745
71	6	0	-1.036556	-2.957424	0.614717
72	1	0	-1.182598	-3.969333	1.008577
73	1	0	-0.243214	-2.502133	1.216351
74	1	0	-0.708688	-3.047789	-0.424741
75	6	0	-2.738818	-2.120948	2.209723

76	1	0	-2.849505	-3.134543	2.614099
77	1	0	-3.685176	-1.597205	2.368844
78	1	0	-1.960559	-1.606898	2.782217
79	6	0	-3.385322	-2.992320	-0.075695
80	1	0	-3.370317	-4.035446	0.260473
81	1	0	-3.136066	-2.976229	-1.142125
82	1	0	-4.403322	-2.624940	0.049324

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	16.1426	20.8926	27.8117		
Red. masses --	4.0641	4.5732	4.7821		
Frc consts --	0.0006	0.0012	0.0022		
IR Inten --	0.2641	2.4887	3.1312		
Sum of electronic and zero-point Energies=			-3151.485359		
Sum of electronic and thermal Energies=			-3151.441973		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-3151.441028		
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-3151.562571		

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de (Cy₂P-InCl₂)₂ (**9**); la molécule a été optimisée avec les paramètres sus-cités, en prenant en plus en compte le solvant (THF) par la méthode PCM.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.028648	0.002003	0.032477
2	17	0	0.085024	0.004414	2.404807
3	17	0	2.237931	-0.013424	-0.826039
4	15	0	-1.608790	-1.845618	-0.764545
5	49	0	-3.313368	-0.007359	-1.451296
6	17	0	-5.091270	0.223270	0.104780

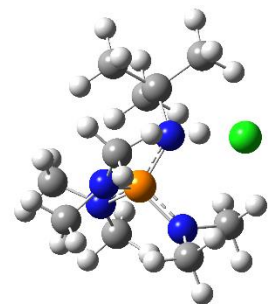
7	17	0	-4.184569	-0.169122	-3.649875
8	15	0	-1.536061	1.819314	-0.961536
9	6	0	-0.781746	2.542632	-2.516589
10	6	0	-1.801628	3.150175	-3.494255
11	6	0	0.375568	3.514651	-2.235074
12	1	0	-0.357427	1.646043	-2.995830
13	6	0	-1.107550	3.574977	-4.794624
14	1	0	-2.278809	4.025458	-3.036491
15	1	0	-2.597660	2.428852	-3.712556
16	6	0	1.055319	3.933725	-3.543883
17	1	0	-0.014269	4.409731	-1.732768
18	1	0	1.107631	3.056513	-1.559624
19	6	0	0.052624	4.536638	-4.529031
20	1	0	-1.843968	4.035297	-5.464906
21	1	0	-0.729799	2.679775	-5.309957
22	1	0	1.857098	4.649418	-3.323820
23	1	0	1.534255	3.054326	-3.998239
24	1	0	0.554023	4.793930	-5.470308
25	1	0	-0.342269	5.476477	-4.115530
26	6	0	-2.156473	3.050090	0.305639
27	6	0	-1.043232	3.741720	1.111144
28	6	0	-3.147116	4.073497	-0.272470
29	1	0	-2.713268	2.397425	0.996272
30	6	0	-1.648884	4.612922	2.219193
31	1	0	-0.437909	4.370071	0.445889
32	1	0	-0.370318	2.995623	1.549877
33	6	0	-3.740950	4.938001	0.846058
34	1	0	-2.623909	4.723134	-0.986032
35	1	0	-3.949388	3.568300	-0.823641
36	6	0	-2.646415	5.629561	1.660712
37	1	0	-0.842435	5.122083	2.761351
38	1	0	-2.157169	3.964722	2.947630
39	1	0	-4.422895	5.678299	0.409628
40	1	0	-4.346398	4.302711	1.508353
41	1	0	-3.092142	6.209859	2.478143
42	1	0	-2.114275	6.347055	1.018853
43	6	0	-0.968557	-2.840630	-2.210941
44	6	0	-2.031049	-3.773634	-2.814298
45	6	0	-0.394347	-1.892163	-3.277634
46	1	0	-0.145200	-3.447012	-1.806697
47	6	0	-1.471652	-4.542904	-4.017533
48	1	0	-2.897003	-3.176613	-3.133300
49	1	0	-2.390560	-4.483293	-2.061664
50	6	0	0.152245	-2.674264	-4.477913
51	1	0	-1.186652	-1.213035	-3.627166
52	1	0	0.404208	-1.273393	-2.849491
53	6	0	-0.908297	-3.597638	-5.078674
54	1	0	-2.263521	-5.172128	-4.442219
55	1	0	-0.678048	-5.223078	-3.675472
56	1	0	0.522003	-1.968020	-5.231260
57	1	0	1.017058	-3.270716	-4.153353
58	1	0	-0.482098	-4.171643	-5.910750
59	1	0	-1.724683	-2.991759	-5.497755
60	6	0	-2.129248	-2.930674	0.668788
61	6	0	-3.553039	-3.497753	0.547454
62	6	0	-1.096819	-4.036338	0.945794
63	1	0	-2.116456	-2.234277	1.520589
64	6	0	-3.919554	-4.294684	1.804888
65	1	0	-3.622638	-4.153349	-0.329588
66	1	0	-4.271709	-2.683797	0.397187
67	6	0	-1.484576	-4.834132	2.196802
68	1	0	-1.048149	-4.717574	0.085209
69	1	0	-0.095983	-3.604079	1.070411
70	6	0	-2.901476	-5.401341	2.088373
71	1	0	-4.925084	-4.717222	1.687337
72	1	0	-3.964152	-3.610265	2.664374

73	1	0	-0.757483	-5.641020	2.351542
74	1	0	-1.418454	-4.177550	3.076002
75	1	0	-3.166390	-5.933063	3.010737
76	1	0	-2.935393	-6.143155	1.276739

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	13.1754	26.5295	28.5404
Red. masses --	6.4086	3.9423	5.1399
Frc consts --	0.0007	0.0016	0.0025
IR Inten --	3.0117	0.0683	0.4382

Sum of electronic and zero-point Energies=	-3467.397682
Sum of electronic and thermal Energies=	-3467.357367
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3467.356423
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3467.476924

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de (Me₂N)₃P=NtBuHCl; la molécule a été optimisée avec les paramètres sus-cités, en prenant en plus en compte le solvant (THF) par la méthode PCM.



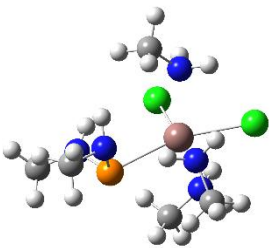
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	7	0	0.000000	0.000000	1.628544
3	7	0	1.520468	0.000000	-0.671662
4	7	0	-0.873790	1.346861	-0.425535
5	7	0	-0.718692	-1.322482	-0.733267
6	6	0	-0.063155	-2.614916	-0.863020
7	1	0	-0.160388	-2.975990	-1.896088
8	1	0	-0.508731	-3.369505	-0.199746
9	1	0	0.999120	-2.531871	-0.627984
10	6	0	-2.145782	-1.349712	-1.017215
11	1	0	-2.310513	-1.846517	-1.981921
12	1	0	-2.530866	-0.331824	-1.091668
13	1	0	-2.708836	-1.896834	-0.247346
14	6	0	1.780446	-0.304299	-2.071956

15	1	0	2.575357	-1.058077	-2.152948
16	1	0	2.113727	0.593295	-2.612147
17	1	0	0.881878	-0.688204	-2.558317
18	6	0	2.646462	0.634214	0.018620
19	1	0	3.447754	-0.098934	0.178130
20	1	0	2.334000	1.069714	0.972207
21	1	0	3.039051	1.457077	-0.591805
22	6	0	0.162355	-1.058598	2.655461
23	6	0	-0.259536	2.422415	-1.206433
24	1	0	-1.033313	2.895824	-1.822687
25	1	0	0.508484	2.032402	-1.876019
26	1	0	0.187722	3.166223	-0.534309
27	6	0	-1.952744	1.839720	0.439496
28	1	0	-1.558274	2.578840	1.148545
29	1	0	-2.399504	1.019022	1.003188
30	1	0	-2.725985	2.295476	-0.191928
31	1	0	0.242294	0.979584	1.971952
32	17	0	0.916227	2.828516	2.248732
33	6	0	0.138724	-0.331299	4.006752
34	1	0	0.275476	-1.053070	4.819564
35	1	0	-0.817410	0.181841	4.153543
36	1	0	0.928075	0.425009	4.061683
37	6	0	1.496675	-1.800236	2.503713
38	1	0	1.611389	-2.548032	3.297213
39	1	0	2.334516	-1.099507	2.572686
40	1	0	1.563489	-2.322882	1.543077
41	6	0	-1.015013	-2.038533	2.599588
42	1	0	-0.938593	-2.766976	3.415160
43	1	0	-1.043746	-2.597421	1.659606
44	1	0	-1.962858	-1.501005	2.709985

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	38.5142	45.7101	68.9301
Red. masses --	3.0701	3.6605	4.5009
Frc consts --	0.0027	0.0045	0.0126
IR Inten --	3.0026	4.1654	11.7072

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1417.787737
Sum of electronic and thermal Energies=	-1417.764632
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1417.763688
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1417.838210

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de C'

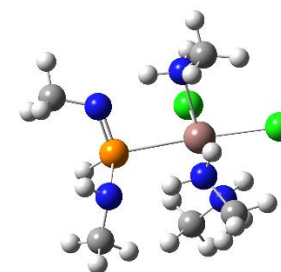


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.026063	0.003910	0.001863
2	17	0	-0.006153	-0.047996	2.520452
3	17	0	2.518422	0.088109	-0.420425
4	7	0	0.438881	2.307158	0.482300
5	1	0	0.135924	2.387482	1.453515
6	7	0	0.397159	-2.280565	0.389579
7	1	0	-0.168236	-2.592983	1.177390
8	7	0	-2.286348	0.512584	0.353707
9	1	0	-2.508498	0.969570	-0.541229
10	1	0	1.456926	2.215060	0.515471
11	6	0	0.064225	3.486997	-0.305922
12	1	0	0.418725	4.424828	0.140345
13	1	0	-1.023718	3.537389	-0.404662
14	1	0	0.500199	3.399680	-1.305042
15	1	0	1.352425	-2.205291	0.742469
16	1	0	-2.361404	1.188127	1.110975
17	6	0	-3.181881	-0.622896	0.605741
18	1	0	-4.235014	-0.325089	0.692479
19	1	0	-2.877433	-1.114572	1.533983
20	1	0	-3.091777	-1.333228	-0.221401
21	6	0	0.343658	-3.220647	-0.740576
22	1	0	0.708836	-4.219705	-0.472183
23	1	0	0.951930	-2.817551	-1.553660
24	1	0	-0.685866	-3.296437	-1.098216
25	15	0	-0.863053	-0.325501	-2.395638
26	7	0	0.594021	-0.356565	-3.284359
27	1	0	1.427325	0.075267	-2.898717
28	7	0	-1.699409	1.244119	-2.536979
29	1	0	-1.081296	2.048029	-2.450646
30	6	0	0.676989	-0.724987	-4.683171
31	1	0	1.600871	-1.283990	-4.883329
32	1	0	0.651074	0.137313	-5.369343
33	1	0	-0.170761	-1.373440	-4.931666
34	6	0	-2.570624	1.412316	-3.699739
35	1	0	-2.028470	1.532359	-4.650666
36	1	0	-3.221363	2.287292	-3.567577
37	1	0	-3.207403	0.526308	-3.789707

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	20.6773	32.7213	36.8565
Red. masses --	3.8790	2.6552	2.6905
Frc consts --	0.0010	0.0017	0.0022
IR Inten --	0.1385	0.1833	0.5878

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1741.273386
Sum of electronic and thermal Energies=	-1741.247731
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1741.246786
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1741.331893

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de C'

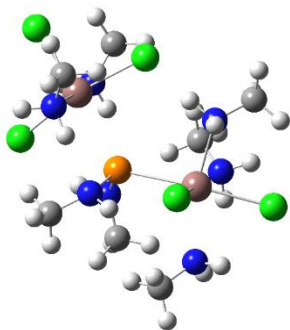


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	0.665365	-0.149944	0.121549
2	17	0	2.902027	-0.376403	-0.905199
3	17	0	1.110773	-0.807569	2.451445
4	7	0	0.094426	-2.291598	-0.327952
5	1	0	0.549113	-2.800211	0.430809
6	7	0	1.529994	1.901352	0.846824
7	1	0	1.875762	2.464973	0.071917
8	7	0	0.042243	0.706841	-2.003830
9	1	0	-0.969509	0.910748	-1.915914
10	1	0	-0.941400	-2.262502	-0.124210
11	6	0	0.379376	-2.921976	-1.621892
12	1	0	0.173967	-3.999284	-1.606236
13	1	0	1.425110	-2.757697	-1.896376
14	1	0	-0.265490	-2.473436	-2.384373
15	1	0	2.359867	1.504188	1.291099
16	1	0	0.146615	-0.089487	-2.630871
17	6	0	0.757139	1.859545	-2.569941
18	1	0	0.438248	2.088037	-3.594746
19	1	0	1.830428	1.652743	-2.563752
20	1	0	0.558016	2.741378	-1.953166
21	6	0	0.791409	2.715808	1.825485
22	1	0	1.400727	3.530103	2.235134
23	1	0	0.473580	2.059681	2.638942
24	1	0	-0.095551	3.143545	1.351657
25	15	0	-1.980061	0.105948	0.429884
26	7	0	-2.468024	-1.403735	0.212995
27	7	0	-2.628216	1.201022	-0.823240
28	1	0	-3.491211	0.795716	-1.183301
29	6	0	-3.850364	-1.790891	0.417406
30	1	0	-4.498053	-1.580315	-0.452783
31	1	0	-4.319061	-1.302630	1.290898
32	1	0	-3.907334	-2.873557	0.589084
33	6	0	-2.845162	2.587168	-0.422575
34	1	0	-3.250443	3.164769	-1.260878
35	1	0	-1.885940	3.043093	-0.148932
36	1	0	-3.522507	2.703534	0.439841
37	1	0	-2.591846	0.727071	1.581346

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	31.8783	35.4654	51.4987

Red. masses --	3.0437	2.9564	3.1130
Frc consts --	0.0018	0.0022	0.0049
IR Inten --	0.4980	0.4744	0.8296
Sum of electronic and zero-point Energies=			
-1741.253466			
Sum of electronic and thermal Energies=			
-1741.228682			
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			
-1741.227738			
Sum of electronic and thermal Free Energies=			
-1741.309555			

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de K

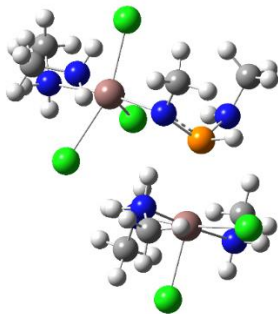


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	2.439543	-0.240346	-0.074972
2	17	0	4.685656	-1.357589	0.250835
3	17	0	2.769181	0.719023	-2.345197
4	7	0	3.862518	1.557853	0.616725
5	1	0	4.058190	1.531441	1.616888
6	7	0	1.731462	-2.098079	-1.196069
7	1	0	2.071424	-1.874582	-2.133508
8	7	0	2.182415	-1.352932	2.012137
9	1	0	2.687828	-0.826951	2.724057
10	1	0	4.699901	1.166619	0.179029
11	6	0	3.667338	2.949350	0.170893
12	1	0	4.501197	3.596338	0.468319
13	1	0	2.742602	3.345262	0.594979
14	1	0	3.584326	2.948817	-0.917288
15	1	0	0.701963	-2.067651	-1.240829
16	1	0	2.773307	-2.165745	1.830573
17	6	0	0.858515	-1.750410	2.524471
18	1	0	0.934332	-2.416241	3.392693
19	1	0	0.301338	-2.254140	1.729559
20	1	0	0.314444	-0.843991	2.799164
21	6	0	2.146523	-3.465186	-0.830546
22	1	0	1.823781	-4.192824	-1.583095
23	1	0	1.680888	-3.738964	0.119943
24	1	0	3.232461	-3.499403	-0.724488
25	15	0	0.043507	0.937204	0.303164
26	7	0	0.170572	2.216277	-0.877387
27	1	0	1.081304	2.260077	-1.328833

28	7	0	-0.064133	1.539085	1.914369
29	1	0	-1.008600	1.902961	2.064731
30	6	0	-0.437545	3.529397	-0.686627
31	1	0	-0.472538	4.056363	-1.647747
32	1	0	0.110100	4.166470	0.025201
33	1	0	-1.458847	3.419772	-0.311659
34	6	0	0.941251	2.345058	2.585897
35	1	0	1.060476	3.355468	2.167104
36	1	0	1.912632	1.841000	2.537400
37	1	0	0.678527	2.453162	3.645077
38	49	0	-2.524601	-0.087636	-0.094627
39	17	0	-1.451431	-2.263260	-0.763928
40	17	0	-3.223307	2.078091	1.078322
41	17	0	-4.785297	-0.747830	-0.686644
42	7	0	-2.905575	-0.887018	2.041309
43	1	0	-3.684387	-0.277401	2.296673
44	7	0	-2.308762	0.974443	-2.092785
45	1	0	-3.027883	1.697214	-2.062354
46	6	0	-2.450209	0.163090	-3.315647
47	1	0	-3.423684	-0.331513	-3.297981
48	1	0	-1.675206	-0.605697	-3.321826
49	1	0	-2.361445	0.775688	-4.220480
50	1	0	-1.394023	1.447342	-2.051441
51	1	0	-2.131852	-0.621197	2.648752
52	6	0	-3.273420	-2.302709	2.222575
53	1	0	-3.542597	-2.525426	3.262179
54	1	0	-2.439111	-2.933368	1.910906
55	1	0	-4.121408	-2.518186	1.569426

		1	2	3	
		A	A	A	
Frequencies --	16.4624	24.4542	38.3847		
Red. masses --	4.2479	4.8507	4.5557		
Frc consts --	0.0007	0.0017	0.0040		
IR Inten --	0.1653	0.2920	0.8354		
Sum of electronic and zero-point Energies=					
-3315.340924					
Sum of electronic and thermal Energies=					
-3315.300136					
Sum of electronic and thermal Enthalpies=					
-3315.299192					
Sum of electronic and thermal Free Energies=					
-3315.418290					

Coordonnées cartésiennes, trois plus basses fréquences et thermochimie de K'



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	49	0	2.006996	-0.100965	-0.508673
2	17	0	1.341112	2.260474	-0.933390
3	17	0	3.653121	-1.191511	-2.025606
4	7	0	0.575921	-0.804960	-2.023895
5	1	0	0.808789	-0.408675	-2.911966
6	7	0	4.801331	0.192800	0.231072
7	1	0	4.971748	1.067711	0.684380
8	7	0	1.724920	1.609658	0.903338
9	1	0	1.274838	1.100782	1.637144
10	1	0	0.616604	-1.802391	-2.082983
11	6	0	-0.782575	-0.391416	-1.643829
12	1	0	-1.478855	-0.733471	-2.380738
13	1	0	-0.825841	0.675856	-1.580455
14	1	0	-1.031831	-0.815498	-0.693590
15	1	0	5.260500	0.182611	-0.657218
16	1	0	1.033916	2.056360	0.335032
17	6	0	2.612753	2.626503	1.485298
18	1	0	2.038037	3.300130	2.085988
19	1	0	3.094341	3.171000	0.700126
20	1	0	3.352127	2.148532	2.093385
21	6	0	5.322093	-0.900467	1.064422
22	1	0	6.374809	-0.770994	1.205580
23	1	0	5.139747	-1.836622	0.579382
24	1	0	4.830782	-0.889565	2.014893
25	15	0	0.643275	-1.506481	1.201506
26	7	0	-0.827033	-1.723375	0.653655
27	7	0	0.575386	-0.635361	2.775155
28	1	0	0.050461	-1.175602	3.432857
29	6	0	-1.330674	-3.084559	0.420935
30	1	0	-2.390265	-3.102896	0.568559
31	1	0	-0.863256	-3.759914	1.106740
32	1	0	-1.105044	-3.381660	-0.581915
33	6	0	1.940079	-0.435453	3.283521
34	1	0	1.899945	0.082222	4.219085
35	1	0	2.501714	0.142677	2.579799
36	1	0	2.411927	-1.385804	3.421686
37	1	0	1.261425	-2.749450	1.382570
38	49	0	-2.115583	0.011151	0.240698
39	17	0	0.211583	0.804372	-0.153087
40	17	0	-2.284561	2.406219	0.900207
41	17	0	-4.560399	-0.123093	0.693478
42	7	0	-2.745030	-1.692618	-1.000588
43	1	0	-3.294140	-1.361264	-1.767817
44	7	0	-2.513265	0.914441	-1.725474
45	1	0	-2.967502	0.245536	-2.313881
46	6	0	-3.380836	2.089267	-1.558489
47	1	0	-3.574279	2.528580	-2.514795
48	1	0	-2.894750	2.805010	-0.928944
49	1	0	-4.304966	1.789350	-1.110234
50	6	0	-3.546097	-2.620410	-0.189157
51	1	0	-4.410744	-2.112559	0.184199
52	1	0	-2.958397	-2.974849	0.631743
53	1	0	-3.852149	-3.449153	-0.792847
54	1	0	-1.937091	-2.167296	-1.349466
55	1	0	-1.649542	1.194699	-2.144382

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	30.5551	37.5176	40.6123		
Red. masses --	3.9195	5.0062	4.5744		
Frc consts --	0.0022	0.0042	0.0044		
IR Inten --	1.4662	0.5750	0.4234		

Sum of electronic and zero-point Energies= -3315.355396
Sum of electronic and thermal Energies= -3315.315427
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -3315.314482
Sum of electronic and thermal Free Energies= -3315.430224

VI) Bibliographie

- (1) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*, 2009.
- (2) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (3) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244–13249.
- (4) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213–222.
- (5) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270 (1985). P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 284 (1985). P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 299 (1985).

Résumé en anglais

This PhD thesis deals with the synthesis of indium phosphide nanocrystals and specifically the use of phosphorus sources such as white phosphorus and aminophosphines.

InP nanocrystals are very promising semi-conducting materials in terms of biological and optoelectronic applications thanks to their low toxicity and their absorption and fluorescence spectra in the visible range. Moreover, white phosphorus is the most reactive allotrope of phosphorus and is produced on an industrial scale. It is the source of all the phosphorus species with low oxidation states like the phosphines. Its direct functionalization towards the formation of new or valuable species is an active research area.

Whereas InP nanocrystals are usually synthesized with silylphosphines as phosphorus precursor, a new methodology relying on the use of aminophosphines has emerged. Aminophosphines being much more accessible and easier to handle than silylphosphines, their use constitutes a significant improvement for the development of InP nanocrystals. Therefore, we studied the mechanism of formation of these nanocrystals using NMR, mass spectrometry and DFT calculations. This fine understanding of the mechanism helped optimize the synthesis of InP nanocrystals.

The use of white phosphorus for synthesizing InP nanocrystals necessitates the formation of monodisperse indium nanoparticles followed by the incorporation of phosphorus into the nanoparticles. Starting from a literature synthesis of indium particles, we discovered the main parameter controlling the synthesis: the presence of a precise amount of water in the solvent. The as-synthesized indium nanoparticles were poorly reactive toward white phosphorus because of surface oxidation and necessitated activation to react with white phosphorus.

Finally, the molecular functionalization of white phosphorus with borohydrides to form P-H bonds and by a radical route, aiming at forming silylphosphines, is presented.

AUTEUR : Sébastien Dreyfuss

TITRE : Utilisation de phosphore blanc et d'aminophosphines pour la synthèse de nanocristaux de phosphure d'indium.

DIRECTEUR DE THESE : Nicolas Mézailles

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 25 janvier 2017

RESUME EN FRANÇAIS :

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de nanocristaux de phosphure d'indium (InP) et en particulier sur l'utilisation de précurseurs phosphorés tels que le phosphore blanc et les aminophosphines.

Les nanocristaux d'InP sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs dans le cadre d'applications biologiques et optoélectroniques grâce à leur faible toxicité et à leurs spectres d'absorption et de fluorescence dans le visible. En outre, le phosphore blanc, allotrope le plus réactif du phosphore, est un produit industriel fabriqué à très grande échelle. Il est en effet à l'origine de tous les produits phosphorés à bas degrés d'oxydation tels que les phosphines. Sa fonctionnalisation directe visant à former des espèces chimiques nouvelles ou valorisables est un domaine de recherche actif.

Alors que les nanocristaux d'InP sont traditionnellement synthétisés en utilisant une silylphosphine comme précurseur phosphoré, une nouvelle méthodologie reposant sur l'utilisation d'aminophosphines a émergé. Les aminophosphines étant plus facilement accessibles et manipulables que les silylphosphines, il s'agit d'une avancée importante pour le développement des nanocristaux d'InP. C'est pourquoi nous avons étudié précisément le mécanisme de formation de ces nanocristaux, en nous appuyant notamment sur la RMN, la spectrométrie de masse et les calculs DFT. Cette compréhension fine du mécanisme a permis l'optimisation de la synthèse des nanocristaux d'InP.

L'utilisation du phosphore blanc pour former des nanocristaux d'InP repose sur la formation de nanoparticules d'indium monodisperses puis sur l'incorporation du phosphore à l'intérieur des nanoparticules. En partant d'une méthodologie de synthèse de nanoparticules d'indium de la littérature, nous avons découvert le paramètre central de la synthèse : la présence d'une quantité bien précise d'eau dans le solvant. Les nanoparticules d'indium ainsi formées sont oxydées en surface et doivent être activées afin de réagir avec le phosphore blanc.

Enfin, la fonctionnalisation moléculaire du phosphore blanc avec des borohydrures pour former des liaisons P-H et par voie radicalaire pour former des silylphosphines est présentée.

MOTS-CLEFS : phosphore blanc, nanoparticules, indium, phosphore, RMN, DFT, mécanisme

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE ET DE COORDINATION

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9